

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6802808号
(P6802808)

(45) 発行日 令和2年12月23日 (2020. 12. 23)

(24) 登録日 令和2年12月1日 (2020. 12. 1)

(51) Int. Cl.	F I
C O 1 B 32/168 (2017. 01)	C O 1 B 32/168
H O 1 L 23/373 (2006. 01)	H O 1 L 23/36 M
H O 1 L 23/36 (2006. 01)	H O 1 L 23/36 D
H O 5 K 7/20 (2006. 01)	H O 5 K 7/20 F
B 8 2 Y 30/00 (2011. 01)	H O 5 K 7/20 Z
請求項の数 12 (全 54 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2017-559230 (P2017-559230)	(73) 特許権者	000005119
(86) (22) 出願日	平成28年12月28日 (2016. 12. 28)		日立造船株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/089031		大阪府大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号
(87) 国際公開番号	W02017/115832	(74) 代理人	100103517
(87) 国際公開日	平成29年7月6日 (2017. 7. 6)		弁理士 岡本 寛之
審査請求日	平成31年4月15日 (2019. 4. 15)	(74) 代理人	100149607
(31) 優先権主張番号	特願2015-256720 (P2015-256720)		弁理士 宇田 新一
(32) 優先日	平成27年12月28日 (2015. 12. 28)	(72) 発明者	井上 鉄也
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		大阪府大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内
		(72) 発明者	円山 拓行
			大阪府大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ複合材およびカーボンナノチューブ複合材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面および裏面を有する固定シートと、
前記固定シートの表面および裏面の両面に埋め込みまたは接合されるカーボンナノチューブアレイシートと、を備え、
前記カーボンナノチューブアレイシートの平均嵩密度は、 50 mg/cm^3 以上であることを特徴とする、カーボンナノチューブ複合材。

【請求項 2】

表面および裏面を有する固定シートと、
前記固定シートの表面および裏面の両面に埋め込まれるカーボンナノチューブアレイシートと、を備え、
前記固定シートは、
基材と、
前記基材の表面および裏面の両面に配置される樹脂層と、を備え、
前記カーボンナノチューブアレイシートにおける前記基材側の端部は、対応する前記樹脂層に埋め込まれて、前記基材と接触していることを特徴とする、カーボンナノチューブ複合材。

【請求項 3】

前記基材は、電気伝導性を有することを特徴とする、請求項 2 に記載のカーボンナノチューブ複合材。

10

20

【請求項 4】

前記基材は、無機物の焼結体から形成されることを特徴とする、請求項 2 に記載のカーボンナノチューブ複合材。

【請求項 5】

表面および裏面を有する固定シートと、

前記固定シートの表面および裏面の両面に埋め込まれるカーボンナノチューブアレイシートと、を備え、

前記表面側のカーボンナノチューブアレイシートおよび前記裏面側のカーボンナノチューブアレイシートは、前記固定シートに埋め込まれ、前記固定シート中において互いに接触していることを特徴とする、カーボンナノチューブ複合材。

10

【請求項 6】

基材と、前記基材の表面および裏面の両面に配置される樹脂層とを備える固定シートを準備する工程と、

成長基板上に垂直配向カーボンナノチューブを成長させる工程と、

前記成長基板から前記垂直配向カーボンナノチューブを剥離し、カーボンナノチューブアレイシートとする工程と、

前記カーボンナノチューブアレイシートを、前記表面側および前記裏面側の両方の樹脂層上に配置する工程と、

前記カーボンナノチューブアレイシートが配置された前記固定シートを加熱して、前記カーボンナノチューブアレイシートにおける前記基材側の端部を、対応する前記樹脂層に埋め込み、前記基材と接触させる工程と、を含むことを特徴とする、カーボンナノチューブ複合材の製造方法。

20

【請求項 7】

樹脂組成物を、基材の表面および裏面の両面に塗布して、前記基材の表面および裏面の両面に樹脂組成物層を形成する工程と、

成長基板上に垂直配向カーボンナノチューブを成長させる工程と、

前記成長基板から前記垂直配向カーボンナノチューブを剥離し、カーボンナノチューブアレイシートとする工程と、

前記カーボンナノチューブアレイシートを、前記表面側および前記裏面側の両方の樹脂組成物層に埋め込み、前記カーボンナノチューブアレイシートにおける前記基材側の端部を、前記基材に接触させる工程と、

30

前記樹脂組成物層を加熱し、硬化させて樹脂層とする工程と、を含むことを特徴とする、カーボンナノチューブ複合材の製造方法。

【請求項 8】

電気伝導性を有する導電層を備える固定シートを準備する工程と、

成長基板上に垂直配向カーボンナノチューブを成長させる工程と、

前記成長基板から前記垂直配向カーボンナノチューブを剥離し、カーボンナノチューブアレイシートとする工程と、

前記カーボンナノチューブアレイシートを、前記固定シートの表面および裏面の両面に配置する工程と、

40

前記カーボンナノチューブアレイシートが配置された前記固定シートを加熱して、前記カーボンナノチューブアレイシートの前記導電層側の端部を、前記導電層の界面に接合させる工程と、を含むことを特徴とする、カーボンナノチューブ複合材の製造方法。

【請求項 9】

成長基板上に垂直配向カーボンナノチューブを成長させる工程と、

前記成長基板から前記垂直配向カーボンナノチューブを剥離し、カーボンナノチューブアレイシートとする工程と、

前記カーボンナノチューブアレイシートを、金属粒子を含有する粒子含有層の表面および裏面の両面に配置する工程と、

前記粒子含有層を加熱して、前記金属粒子を溶融させて固定シートに形成し、前記表面

50

側のカーボンナノチューブアレイシートと、前記裏面側のカーボンナノチューブアレイシートとを、前記固定シートに埋め込み、前記固定シート中において互いに接触させる工程と、を含むことを特徴とする、カーボンナノチューブ複合材の製造方法。

【請求項10】

樹脂材料から形成される固定シートを準備する工程と、
成長基板上に垂直配向カーボンナノチューブを成長させる工程と、
前記成長基板から前記垂直配向カーボンナノチューブを剥離し、カーボンナノチューブアレイシートとする工程と、
前記カーボンナノチューブアレイシートを、前記固定シートの表面および裏面の両面に配置する工程と、

10

前記カーボンナノチューブアレイシートが配置された前記固定シートを加熱して、前記表面側のカーボンナノチューブアレイシートと、前記裏面側のカーボンナノチューブアレイシートとを、前記固定シートに埋め込み、前記固定シート中において互いに接触させる工程と、を含むことを特徴とする、カーボンナノチューブ複合材の製造方法。

【請求項11】

基材と、
前記基材上に配置される垂直配向カーボンナノチューブと、
前記基材と前記垂直配向カーボンナノチューブとを接着する接着層と、を備え、
前記接着層は、熱硬化性樹脂から形成されることを特徴とする、カーボンナノチューブ複合材。

20

【請求項12】

基材と、
前記基材上に配置される垂直配向カーボンナノチューブと、
前記基材と前記垂直配向カーボンナノチューブとを接着する接着層と、を備え、
前記接着層は、フッ素系ポリマーから形成されることを特徴とする、カーボンナノチューブ複合材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブ複合材およびカーボンナノチューブ複合材の製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

電子部品とヒートシンクとの間に熱伝導性材料（Thermal Interface Material：以下、TIMとする。）を配置して、電子部品とヒートシンクとの間の隙間を低減して、電子部品から発生する熱を効率よくヒートシンクに伝導することが知られている。このようなTIMとして、高分子材料からなる高分子シートや、シリコングリースなどが知られている。

【0003】

しかし、高分子シートは、電子部品およびヒートシンクの表面の微細な凹凸（表面粗さ）に十分に追従することができず、その微細な凹凸により、電子部品とヒートシンクとの間に空隙が生じる場合があり、熱伝導率の向上を図るには限度がある。

40

【0004】

また、シリコングリースは、電子部品およびヒートシンクの表面の微細な凹凸に追従することができるが、温度変化が繰り返されることにより、ポンプアウト（電子部品とヒートシンクとの間から流出）する場合があり、長期にわたってTIMの熱伝導性能を確保することは困難である。

【0005】

そこで、電子部品およびヒートシンクの表面の微細な凹凸に追従させることができながら、長期にわたって熱伝導性能を確保できるTIMが望まれており、TIMにカーボンナ

50

ノチューブ（以下、CNTとする。）を利用することが検討されている。

【0006】

例えば、基板と、基板の両面にアレイ状に配置されるCNTとを備える熱界面パッドが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0007】

そのような熱界面パッドは、CNTを、化学気相蒸着によって、基板の両面に成長させて製造される。そして、そのような熱界面パッドでは、CNTが基板の両面に配置されているので、そのCNTを電子部品およびヒートシンクの表面の微細な凹凸に追従させることができる。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特表2015-526904号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1に記載の熱界面パッドは、化学気相蒸着により、CNTを基板の両面に成長させて製造されているので、基板とCNTとの接着強度を十分に確保することができない。そのため、熱界面パッドをTIMとして使用すると、CNTが基板から脱落してしまう場合がある。この場合、熱界面パッドの熱伝導性能を確保することは困難であり、また、脱落したCNTが電子部品などの短絡を引き起こす場合がある。

20

【0010】

そこで、第1の本発明の目的は、対象物の表面の微細な凹凸に追従させることができながら、カーボンナノチューブが脱落することを抑制できるカーボンナノチューブ複合材およびカーボンナノチューブ複合材の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

<第1の発明>

本発明[1]は、表面および裏面を有する固定シートと、前記固定シートの表面および裏面の両面に埋め込みまたは接合されるカーボンナノチューブアレイシートと、を備えている、カーボンナノチューブ複合材を含んでいる。

30

【0012】

このような構成によれば、カーボンナノチューブ複合材がカーボンナノチューブアレイシートを備えているので、カーボンナノチューブ複合材を対象物に接触させたときに、カーボンナノチューブアレイシートの複数のCNTを対象物表面の微細な凹凸に追従させることができる。

【0013】

また、カーボンナノチューブアレイシートが、固定シートの表面および裏面の両面に埋め込みまたは接合されているので、カーボンナノチューブアレイシートが有するCNTが、固定シートから脱落することを抑制できる。

40

【0014】

本発明[2]は、前記カーボンナノチューブアレイシートの平均嵩密度は、 50 mg/cm^3 以上である、上記[1]に記載のカーボンナノチューブ複合材を含んでいる。

【0015】

このような構成によれば、カーボンナノチューブアレイシートの平均嵩密度が上記下限以上であるので、カーボンナノチューブアレイシートの熱伝導率の向上を図ることができ、ひいては、カーボンナノチューブ複合材の熱伝導率の向上を図ることができる。

【0016】

しかるに、カーボンナノチューブアレイを化学気相蒸着により基板の両面に成長させる場合、カーボンナノチューブアレイの平均嵩密度を上記下限以上とすることは困難である

50

。

【0017】

一方、上記の構成によれば、成長基板から剥離されたカーボンナノチューブアレイシートが、固定シートに埋め込みまたは接合されているので、カーボンナノチューブアレイシートを、成長基板から剥離した後、高密度化処理することができる。そのため、カーボンナノチューブアレイシートの平均嵩密度を上記下限以上とすることができる。

【0018】

本発明〔3〕は、前記固定シートは、基材と、前記基材の表面および裏面の両面に配置される樹脂層と、を備え、前記カーボンナノチューブアレイシートにおける前記基材側の端部は、対応する前記樹脂層に埋め込まれて、前記基材と接触している、上記〔1〕または〔2〕に記載のカーボンナノチューブ複合材を含んでいる。

10

【0019】

このような構成によれば、カーボンナノチューブアレイシートにおける基材側の端部が、対応する樹脂層に埋め込まれて、基材と接触しているので、カーボンナノチューブアレイシートが有するCNTが、固定シートから脱落することを確実に抑制できながら、カーボンナノチューブ複合材の熱伝導率の向上を確実に図ることができる。

【0020】

本発明〔4〕は、前記基材は、電気伝導性を有する、上記〔3〕に記載のカーボンナノチューブ複合材を含んでいる。

【0021】

20

このような構成によれば、電気伝導性を有するカーボンナノチューブアレイシートが、電気伝導性を有する基材と接触しているので、カーボンナノチューブ複合材に電気伝導性を付与することができる。

【0022】

本発明〔5〕は、前記基材は、無機物の焼結体から形成される、上記〔3〕に記載のカーボンナノチューブ複合材を含んでいる。

【0023】

このような構成によれば、カーボンナノチューブアレイシートが、無機物の焼結体から形成される基材と接触しているので、カーボンナノチューブ複合材に電気絶縁性を付与することができる。

30

【0024】

本発明〔6〕は、前記固定シートは、電気伝導性を有する導電層を備え、前記カーボンナノチューブアレイシートの前記導電層側の端部は、前記導電層の界面に接合されている、上記〔1〕または〔2〕に記載のカーボンナノチューブ複合材を含んでいる。

【0025】

このような構成によれば、カーボンナノチューブアレイシートの導電層側の端部が、電気伝導性を有する導電層に接合されているので、カーボンナノチューブアレイシートが有するCNTが、固定シートから脱落することを確実に抑制できながら、カーボンナノチューブ複合材の熱伝導率の向上を確実に図ることができ、かつ、カーボンナノチューブ複合材に電気伝導性を付与することができる。

40

【0026】

本発明〔7〕は、前記表面側のカーボンナノチューブアレイシートおよび前記裏面側のカーボンナノチューブアレイシートは、前記固定シートに埋め込まれ、前記固定シート中において互いに接触している、上記〔1〕または〔2〕に記載のカーボンナノチューブ複合材を含んでいる。

【0027】

このような構成によれば、表面側のカーボンナノチューブアレイシートおよび裏面側のカーボンナノチューブアレイシートが、固定シートに埋め込まれ、固定シート中において互いに接触しているので、カーボンナノチューブアレイシートが有するカーボンナノチューブが、固定シートから脱落することを確実に抑制できながら、カーボンナノチューブ複

50

合材の熱伝導率の向上を確実に図ることができる。

【0028】

本発明〔8〕は、基材と、前記基材の表面および裏面の両面に配置される樹脂層とを備える固定シートを準備する工程と、成長基板上に垂直配向カーボンナノチューブを成長させる工程と、前記成長基板から前記垂直配向カーボンナノチューブを剥離し、カーボンナノチューブアレイシートとする工程と、前記カーボンナノチューブアレイシートを、前記表面側および前記裏面側の両方の樹脂層上に配置する工程と、前記カーボンナノチューブアレイシートが配置された前記固定シートを加熱して、前記カーボンナノチューブアレイシートにおける前記基材側の端部を、対応する前記樹脂層に埋め込み、前記基材と接触させる工程と、を含む、カーボンナノチューブ複合材の製造方法を含んでいる。

10

【0029】

このような方法によれば、成長基板から剥離したカーボンナノチューブアレイシートを、基材の両面に配置される樹脂層上に配置した後、加熱することで、カーボンナノチューブアレイシートにおける基材側の端部を、対応する樹脂層に埋め込み、基材と接触させる。

。

【0030】

そのため、簡易な方法でありながら、樹脂層に埋め込まれるカーボンナノチューブアレイシートを備えるカーボンナノチューブ複合材を効率良く製造することができる。

【0031】

本発明〔9〕は、樹脂組成物を、基材の表面および裏面の両面に塗布して、前記基材の表面および裏面の両面に樹脂組成物層を形成する工程と、成長基板上に垂直配向カーボンナノチューブを成長させる工程と、前記成長基板から前記垂直配向カーボンナノチューブを剥離し、カーボンナノチューブアレイシートとする工程と、前記カーボンナノチューブアレイシートを、前記表面側および前記裏面側の両方の樹脂組成物層に埋め込み、前記カーボンナノチューブアレイシートにおける前記基材側の端部を、前記基材に接触させる工程と、前記樹脂組成物層を加熱し、硬化させて樹脂層とする工程と、を含む、カーボンナノチューブ複合材の製造方法を含んでいる。

20

【0032】

このような方法によれば、成長基板から剥離したカーボンナノチューブアレイシートを、基材の両面に配置される樹脂組成物層に埋め込み、カーボンナノチューブアレイシートにおける基材側の端部を、基材に接触させた後、樹脂組成物層を硬化させて樹脂層とする。

30

【0033】

そのため、簡易な方法でありながら、樹脂層に埋め込まれるカーボンナノチューブアレイシートを備えるカーボンナノチューブ複合材を効率良く製造することができる。

【0034】

本発明〔10〕は、電気伝導性を有する導電層を備える固定シートを準備する工程と、成長基板上に垂直配向カーボンナノチューブを成長させる工程と、前記成長基板から前記垂直配向カーボンナノチューブを剥離し、カーボンナノチューブアレイシートとする工程と、前記カーボンナノチューブアレイシートを、前記固定シートの表面および裏面の両面に配置する工程と、前記カーボンナノチューブアレイシートが配置された前記固定シートを加熱して、前記カーボンナノチューブアレイシートの前記導電層側の端部を、前記導電層の界面に接合させる工程と、を含む、カーボンナノチューブ複合材の製造方法を含んでいる。

40

【0035】

このような方法によれば、成長基板から剥離したカーボンナノチューブアレイシートを、固定シートの両面に配置した後、加熱することで、カーボンナノチューブアレイシートにおける導電層側の端部を、導電層の界面に接合させる。

【0036】

そのため、簡易な方法でありながら、導電層の界面に接合されるカーボンナノチューブ

50

アレイシートを備えるカーボンナノチューブ複合材を効率良く製造することができる。

【0037】

本発明〔11〕は、成長基板上に垂直配向カーボンナノチューブを成長させる工程と、前記成長基板から前記垂直配向カーボンナノチューブを剥離し、カーボンナノチューブアレイシートとする工程と、前記カーボンナノチューブアレイシートを、金属粒子を含有する粒子含有層の表面および裏面の両面に配置する工程と、前記粒子含有層を加熱して、前記金属粒子を溶融させて固定シートに形成し、前記表面側のカーボンナノチューブアレイシートと、前記裏面側のカーボンナノチューブアレイシートとを、前記固定シートに埋め込み、前記固定シート中において互いに接触させる工程と、を含む、カーボンナノチューブ複合材の製造方法を含んでいる。

10

【0038】

このような方法によれば、成長基板から剥離したカーボンナノチューブアレイシートを、粒子含有層の両面に配置した後、加熱することで、表面側のカーボンナノチューブアレイシートと、裏面側のカーボンナノチューブアレイシートとを、固定シートに埋め込み、固定シート中において互いに接触させる。

【0039】

そのため、簡易な方法でありながら、表面側のカーボンナノチューブアレイシートおよび裏面側のカーボンナノチューブアレイシートが、固定シート中において互いに接触するカーボンナノチューブ複合材を効率良く製造することができる。

【0040】

20

本発明〔12〕は、樹脂材料から形成される固定シートを準備する工程と、成長基板上に垂直配向カーボンナノチューブを成長させる工程と、前記成長基板から前記垂直配向カーボンナノチューブを剥離し、カーボンナノチューブアレイシートとする工程と、前記カーボンナノチューブアレイシートを、前記固定シートの表面および裏面の両面に配置する工程と、前記カーボンナノチューブアレイシートが配置された前記固定シートを加熱して、前記表面側のカーボンナノチューブアレイシートと、前記裏面側のカーボンナノチューブアレイシートとを、前記固定シートに埋め込み、前記固定シート中において互いに接触させる工程と、を含む、カーボンナノチューブ複合材の製造方法を含んでいる。

【0041】

このような方法によれば、成長基板から剥離したカーボンナノチューブアレイシートを、樹脂材料から形成される固定シートの両面に配置した後、加熱することで、表面側のカーボンナノチューブアレイシートと、裏面側のカーボンナノチューブアレイシートとを、固定シートに埋め込み、固定シート中において互いに接触させる。

30

【0042】

そのため、簡易な方法でありながら、表面側のカーボンナノチューブアレイシートおよび裏面側のカーボンナノチューブアレイシートが、固定シート中において互いに接触するカーボンナノチューブ複合材を効率良く製造することができる。

【0043】

<第2の発明>

本発明〔13〕は、基材と、前記基材上に配置される垂直配向カーボンナノチューブと、基材と前記垂直配向カーボンナノチューブとを接着する接着層と、を備える、カーボンナノチューブ複合材を含んでいる。

40

【0044】

このような構成によれば、接着層が基材と垂直配向カーボンナノチューブとを接着するので、垂直配向カーボンナノチューブが有するCNTが、基材から脱落することを抑制できる。

【0045】

本発明〔14〕は、前記接着層は、熱硬化性樹脂から形成される、上記〔13〕に記載のカーボンナノチューブ複合材を含んでいる。

【0046】

50

このような構成によれば、接着層が熱硬化性樹脂から形成されているので、基材上に、熱硬化性樹脂組成物からなり、AステージまたはBステージの樹脂組成物層を形成した後、垂直配向カーボンナノチューブを樹脂組成物層に埋め込み、樹脂組成物層を加熱し硬化させることにより、垂直配向カーボンナノチューブを基材に接着することができる。

【0047】

つまり、垂直配向カーボンナノチューブは、AステージまたはBステージの樹脂組成物層に埋め込まれるので、垂直配向カーボンナノチューブを樹脂組成物層に埋め込むときに熱処理する必要がない。そのため、垂直配向カーボンナノチューブを、熱処理により溶解した熱可塑性樹脂層に埋め込む場合と比較して、垂直配向カーボンナノチューブの配向の乱れを抑制できながら、垂直配向カーボンナノチューブと基材との接触を安定して確保することができる。

10

【0048】

本発明〔15〕は、前記接着層は、フッ素系ポリマーから形成される、上記〔13〕に記載のカーボンナノチューブ複合材を含んでいる。

【0049】

このような構成によれば、接着層がフッ素系ポリマーから形成されるので、基材と垂直配向カーボンナノチューブとを安定して接着することができながら、接着層の耐熱性、耐油性および耐薬品性の向上を図ることができる。

【0050】

本発明〔16〕は、前記垂直配向カーボンナノチューブに対して、前記基材の反対側に配置される第2基材と、前記第2基材と前記垂直配向カーボンナノチューブとを接着する第2接着層と、をさらに備える、上記〔13〕～〔15〕のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ複合材を含んでいる。

20

【0051】

このような構成によれば、垂直配向カーボンナノチューブが、接着層（以下、第1接着層とする。）により基材（以下、第1基材とする。）に接着されるとともに、第2接着層により第2基材に接着されるので、垂直配向カーボンナノチューブが第1基材と第2基材との間に配置される構造体を構成することができる。

【0052】

本発明〔17〕は、前記第2接着層は、熱硬化性樹脂から形成されている、上記〔16〕に記載のカーボンナノチューブ複合材を含んでいる。

30

【0053】

このような構成によれば、第2接着層が熱硬化性樹脂から形成されているので、第2基材上に、熱硬化性樹脂組成物からなり、AステージまたはBステージの第2樹脂組成物層を形成した後、第2基材と接触するように、垂直配向カーボンナノチューブを第2樹脂組成物層に埋め込み、第2樹脂組成物層を加熱し硬化させることにより、垂直配向カーボンナノチューブを第2基材に接着することができる。

【0054】

そのため、垂直配向カーボンナノチューブの配向の乱れを抑制できながら、垂直配向カーボンナノチューブと第2基材との接触を安定して確保することができる。その結果、垂直配向カーボンナノチューブを第1基材と第2基材との間に位置させることができながら、垂直配向カーボンナノチューブと、第1基材および第2基材との接触を安定して確保することができる。

40

【0055】

本発明〔18〕は、前記第2接着層は、フッ素系ポリマーから形成される、上記〔16〕に記載のカーボンナノチューブ複合材を含んでいる。

【0056】

このような構成によれば、第2接着層がフッ素系ポリマーから形成されるので、第2基材と垂直配向カーボンナノチューブとを安定して接着することができながら、第2接着層の耐熱性、耐油性および耐薬品性の向上を図ることができる。

50

【0057】

本発明〔19〕は、前記基材と前記第2基材との間の間隔を維持するように、前記第1基材と前記第2基材とを固定する固定部材をさらに備える、上記〔16〕～〔18〕のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ複合材を含んでいる。

【0058】

このような構成によれば、固定部材が第1基材と第2基材とを固定するので、カーボンナノチューブ複合材に外部から力が加わったときに、カーボンナノチューブ複合材が変形することを抑制できる。また、固定部材が第1基材と第2基材との間の間隔を維持するので、垂直配向カーボンナノチューブが、第1接着層および第2接着層のそれぞれに埋設された状態を安定して維持できる。

10

【0059】

本発明〔20〕は、上記〔13〕～〔19〕のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ複合材を備える、防振材を含んでいる。

【0060】

このような構成によれば、垂直配向カーボンナノチューブが、第1接着層により、第1基材に接着されているので、カーボンナノチューブ複合材に外部から振動が加わると、その振動が、第1基材を介して、垂直配向カーボンナノチューブに伝達される。

【0061】

すると、垂直配向カーボンナノチューブが備える複数のカーボンナノチューブは、振動エネルギーにより配向方向に伸縮する。このとき、複数のカーボンナノチューブの間には、空気が存在するので、カーボンナノチューブの伸縮エネルギー（運動エネルギー）が空気との摩擦により、熱エネルギーに変換される。これによって、外部からの振動が低減される。

20

【0062】

そのため、カーボンナノチューブ複合材を備える防振材は、効率よく振動を低減することができる。

【0063】

本発明〔21〕は、第1基材上に、熱硬化性樹脂組成物からなり、AステージまたはBステージの第1樹脂組成物層を形成する工程と、垂直配向カーボンナノチューブを前記第1樹脂組成物層に埋め込む工程と、前記第1樹脂組成物層を加熱し硬化させて、前記第1基材と前記垂直配向カーボンナノチューブとを接着する第1接着層とする工程と、を含む、カーボンナノチューブ複合材の製造方法を含んでいる。

30

【0064】

このような方法によれば、垂直配向カーボンナノチューブを、AステージまたはBステージの第1樹脂組成物層に埋め込んだ後、第1樹脂組成物層を加熱して硬化させるので、垂直配向カーボンナノチューブの配向の乱れを抑制できながら、垂直配向カーボンナノチューブと第1基材との接触を安定して確保することができる。

【0065】

本発明〔22〕は、第1基材上に、フッ素系ポリマーから形成される第1接着層を形成する工程と、前記第1接着層を加熱して、垂直配向カーボンナノチューブを前記第1接着層に埋め込む工程と、を含む、カーボンナノチューブ複合材の製造方法を含んでいる。

40

【0066】

このような方法によれば、垂直配向カーボンナノチューブを、フッ素系ポリマーから形成される第1接着層に埋め込むので、第1基材と垂直配向カーボンナノチューブとを安定して接着することができながら、第1接着層の耐熱性、耐油性および耐薬品性の向上を図ることができる。

【0067】

本発明〔23〕は、第2基材上に、熱硬化性樹脂組成物からなり、AステージまたはBステージの第2樹脂組成物層を形成する工程と、前記垂直配向カーボンナノチューブに対して前記第1基材の反対側に前記第2基材が位置するように、前記垂直配向カーボンナノ

50

チューブを前記第2樹脂組成物層に埋め込む工程と、前記第2樹脂組成物層を加熱し硬化させて、前記第2基材と前記垂直配向カーボンナノチューブとを接着する第2接着層とする工程と、をさらに含む、上記〔21〕または〔22〕に記載のカーボンナノチューブ複合材の製造方法を含んでいる。

【0068】

このような方法によれば、垂直配向カーボンナノチューブに対して第1基材の反対側に第2基材が位置するように、垂直配向カーボンナノチューブを第2樹脂組成物層に埋め込んだ後、第2樹脂組成物層を加熱し硬化させて第2接着層とするので、垂直配向カーボンナノチューブが第1基材と第2基材との間に配置される構造体を構成することができる。

【0069】

また、垂直配向カーボンナノチューブを、AステージまたはBステージの第2樹脂組成物層に埋め込んだ後、第2樹脂組成物層を加熱して硬化させるので、垂直配向カーボンナノチューブの配向の乱れを抑制できながら、垂直配向カーボンナノチューブと第2基材との接触を安定して確保することができる。

【0070】

その結果、垂直配向カーボンナノチューブを第1基材と第2基材との間に位置させることができながら、垂直配向カーボンナノチューブと、第1基材および第2基材との接触を安定して確保することができる。

【0071】

本発明〔24〕は、第2基材上に、フッ素系ポリマーから形成される第2接着層を形成する工程と、前記第2接着層を加熱して、前記垂直配向カーボンナノチューブに対して前記第1基材の反対側に前記第2基材が位置するように、前記垂直配向カーボンナノチューブを前記第2接着層に埋め込む工程と、含む、上記〔21〕または〔22〕に記載のカーボンナノチューブ複合材の製造方法を含んでいる。

【0072】

このような方法によれば、垂直配向カーボンナノチューブを、フッ素系ポリマーから形成される第2接着層に埋め込むので、第2基材と垂直配向カーボンナノチューブとを安定して接着することができながら、第2接着層の耐熱性、耐油性および耐薬品性の向上を図ることができる。

【0073】

本発明〔25〕は、前記垂直配向カーボンナノチューブを、成長基板から剥離してカーボンナノチューブアレイシートとする工程と、前記カーボンナノチューブアレイシートを高密度化処理する工程と、をさらに含む、上記〔21〕～〔24〕のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ複合材の製造方法を含んでいる。

【0074】

このような方法によれば、垂直配向カーボンナノチューブを、成長基板から剥離してカーボンナノチューブアレイシートとした後、高密度化処理するので、カーボンナノチューブアレイシートの特性（例えば、熱伝導性など）の向上を図ることができ、ひいては、カーボンナノチューブ複合材の性能の向上を図ることができる。

【0075】

本発明〔26〕は、前記第1基材と前記第2基材との間の間隔を維持するように、前記第1基材と前記第2基材とを固定する固定部材を設ける工程をさらに含む、上記〔23〕または〔24〕に記載のカーボンナノチューブ複合材の製造方法を含んでいる。

【0076】

このような方法によれば、固定部材が第1基材と第2基材との間の間隔を維持するので、垂直配向カーボンナノチューブが、第1接着層および第2接着層のそれぞれに埋設された状態を安定して維持できる。

【発明の効果】

【0077】

本発明のカーボンナノチューブ複合材は、CNTが脱落することを抑制できる。

10

20

30

40

50

【0078】

本発明のカーボンナノチューブ複合材の製造方法は、簡易な方法でありながら、上記のカーボンナノチューブ複合材を効率良く製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0079】

【図1】図1Aは、本発明のカーボンナノチューブ複合材の第1実施形態としての熱伝導性シートの側面図である。図1Bは、図1Aに示す熱伝導性シートが電子部品とヒートシンクとの間に配置された状態の概略構成図である。

【図2】図2Aは、成長基板に垂直配向カーボンナノチューブ（VACNTs）を成長させる工程の一実施形態を説明するための説明図であって、基板上に触媒層を形成する工程を示す。図2Bは、図2Aに続いて、基板を加熱して、触媒層を複数の粒状体に凝集させる工程を示す。図2Cは、図2Bに続いて、複数の粒状体に原料ガスを供給して、複数のカーボンナノチューブを成長させて、VACNTsを調製する工程を示す。

【図3】図3Aは、VACNTsを剥離する工程を説明するための説明図であって、VACNTsを成長基板から切断する工程を示す。図3Bは、図3Aに続いて、VACNTsを成長基板から剥離して、カーボンナノチューブアレイシート（CNTアレイシート）とする工程を示す。図3Cは、図3Bに示すCNTアレイシートの斜視図である。

【図4】図4Aは、図3Cに示すCNTアレイシートを高密度化する工程を説明するための説明図であって、CNTアレイシートを耐熱容器内に収容する工程を示す。図4Bは、図4Aに続いて、CNTアレイシートを加熱処理して、CNTアレイシートを高密度化する工程を示す。図4Cは、図4Bに示す高密度化されたCNTアレイシートを、固定シートの表面および裏面の両面に配置する工程を示す。

【図5】図5は、本発明のカーボンナノチューブ複合材の第2実施形態としての熱伝導性シートの側面図である。

【図6】図6Aは、図5に示すウェブ積層シートの製造工程の一実施形態を説明するための説明図であって、VACNTsからカーボンナノチューブウェブ（CNTウェブ）を引き出す工程を示す。図6Bは、図6Aに続いて、CNTウェブを積層する工程を示す。図6Cは、図6Bに続いて、積層されたCNTウェブを展開して、ウェブ積層シートとする工程を示す。

【図7】図7Aは、本発明のカーボンナノチューブ複合材の第3実施形態としての熱伝導性シートの側面図である。図7Bは、図7Aに示す熱伝導性シートの製造工程の一実施形態を説明するための説明図である。

【図8】図8Aは、本発明のカーボンナノチューブ複合材の第4実施形態としての熱伝導性シートの側面図である。図8Bは、図8Aに示す熱伝導性シートの製造工程の一実施形態を説明するための説明図であって、CNTアレイシートに粒子含有層を形成する工程を示す。図8Cは、図8Bに続いて、CNTアレイシートを、粒子含有層の表面および裏面の両面に配置する工程を示す。

【図9】図9Aは、本発明のカーボンナノチューブ複合材の第4実施形態の変形例としての熱伝導性シートの側面図である。図9Bは、図9Aに示す熱伝導性シートの製造工程の一実施形態を説明するための説明図である。

【図10】図10Aは、図2Cに示すVACNTsを機械的に高密度化する工程を説明するための説明図であって、VACNTsを挟むように押圧板を配置する工程を示す。図10Bは、図10Aに続いて、押圧板によりVACNTsを圧縮する工程を示す。

【図11】図11は、第2の発明のカーボンナノチューブ複合材（CNT複合材）の第5実施形態の側面図である。

【図12】図12Aは、第2の発明のCNT複合材の第5実施形態の製造方法を説明するための説明図であって、VACNTsを第1樹脂組成物層に埋め込む工程を説明するための説明図である。図12Bは、図12Aに続いて、第1樹脂組成物層を硬化させて第1接着層とする工程を説明するための説明図である。図12Cは、図12Bに続いて、成長基板をVACNTsから剥離する工程を説明するための説明図である。

10

20

30

40

50

【図 1 3】図 1 3 は、第 2 の発明の C N T 複合材の第 6 実施形態の側面図である。

【図 1 4】図 1 4 は、図 1 3 に示す C N T 複合材の斜視図である。

【図 1 5】図 1 5 A は、第 2 の発明の C N T 複合材の第 6 実施形態の製造方法を説明するための説明図であって、C N T アレイシートを第 2 樹脂組成物層に埋め込む工程を説明するための説明図である。図 1 5 B は、図 1 5 A に続いて、第 2 樹脂組成物層を硬化させて第 2 接着層とする工程を説明するための説明図である。

【図 1 6】図 1 6 は、第 2 の発明の C N T 複合材の第 7 実施形態の側面図である。

【図 1 7】図 1 7 A は、第 2 の発明の C N T 複合材の第 8 実施形態の製造方法を説明するための説明図であって、C N T アレイシートを第 1 樹脂組成物層に埋め込む工程を説明するための説明図である。図 1 7 B は、図 1 7 A に続いて、第 1 樹脂組成物層を硬化させて第 1 接着層とする工程を説明するための説明図である。

10

【図 1 8】図 1 8 A は、第 2 の発明の C N T 複合材の第 9 実施形態の製造方法を説明するための説明図であって、V A C N T s を第 2 樹脂組成物層に埋め込む工程を説明するための説明図である。図 1 8 B は、図 1 8 A に続いて、第 2 樹脂組成物層を硬化させて第 2 接着層とする工程を説明するための説明図である。図 1 8 C は、図 1 8 B に続いて、V A C N T s から成長基板を剥離する工程を説明するための説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0080】

＜第 1 の発明＞

第 1 の発明のカーボンナノチューブ複合材（以下、C N T 複合材とする。）は、固定シートと、固定シートに固定されるカーボンナノチューブアレイシートと、を備えている。カーボンナノチューブアレイシートは、固定シートの表面および裏面の両面に埋め込みまたは接合される。

20

【0081】

以下に、第 1 の発明の C N T 接合シートの第 1 実施形態としての熱伝導性シート 1 について説明する。

（第 1 実施形態）

（1）カーボンナノチューブ複合材の構成

熱伝導性シート 1（C N T 複合材の一例）は、図 1 A に示すように、固定シート 2 と、2 つのカーボンナノチューブアレイシート 3（以下、C N T アレイシート 3 とする。）とを備えている。

30

【0082】

固定シート 2 は、2 つの C N T アレイシート 3 を固定可能であり、第 1 実施形態において、基材 4 と、2 つの樹脂層 5 とを備えている。

【0083】

基材 4 は、シート形状（フィルム形状）を有しており、具体的には、基材 4 は、所定の厚みを有し、その厚み方向と直交する面方向（縦方向および横方向）に延びており、平坦な表面 4 A（厚み方向一方面）および平坦な裏面 4 B（厚み方向他方面）を有している。

【0084】

また、基材 4 は、好ましくは、可撓性を有している。基材 4 の厚みは、例えば、10 μ m 以上であることが好ましく、50 μ m 以上であることがより好ましく、例えば、300 μ m 以下であることが好ましく、150 μ m 以下であることがより好ましい。

40

【0085】

基材 4 としては、例えば、導電性基材、絶縁性基材が挙げられる。

【0086】

導電性基材は、電気伝導性を有しており、例えば、金属シート、グラファイトシート、カーボンナノチューブ集合体、導電性粒子（例えば、金属粒子など）を含有する樹脂シートなどが挙げられ、好ましくは、金属シートおよびカーボンナノチューブ集合体が挙げられる。

【0087】

50

金属シートは、金属から形成されるシートである。金属としては、例えば、金、銀、銅、鉄、アルミニウム、チタン、タングステン、それらの合金などが挙げられ、好ましくは、銅およびアルミニウムが挙げられる。

【0088】

なお、基材4がカーボンナノチューブ集合体である場合については、後の第2実施形態において詳述する。

【0089】

絶縁性基材は、電気絶縁性を有しており、例えば、セラミックスシート、プラスチックプレートなどが挙げられる。

【0090】

セラミックスシートは、無機物の焼結体から形成されるシートである。無機物としては、例えば、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛などが挙げられる。

【0091】

プラスチックプレートは、プラスチック（硬質樹脂）から形成されるプレートである。プラスチックとしては、例えば、耐熱性が100℃未満のプラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、塩化ビニル樹脂など）、耐熱性が100℃以上のエンジニアリングプラスチック（例えば、ポリエーテルエーテルケトン、液晶ポリマー、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミドなど）などが挙げられる。

【0092】

このような基材4は、熱伝導性シート1の用途に応じて適宜選択される。基材4として導電性基材が選択される場合、熱伝導性シート1に電気伝導性を付与することができ、熱伝導性シート1は、電気熱伝導性シートとして構成される。基材4として絶縁性基材が選択される場合、熱伝導性シート1に電気絶縁性を付与することができ、熱伝導性シート1は、絶縁性熱伝導性シートとして構成される。

【0093】

樹脂層5は、基材4の表面4Aおよび裏面4Bの両面に配置されている。なお、2つの樹脂層5を互いに区別する場合、基材4の表面4Aに配置される樹脂層5を第1樹脂層5Aとし、基材4の裏面4Bに配置される樹脂層5を第2樹脂層5Bとする。

【0094】

そして、第1樹脂層5Aの厚み方向の一方側の表面が、固定シート2の表面2Aに対応し、第2樹脂層5Bの厚み方向の他方側の表面が、固定シート2の裏面2Bに対応する。つまり、固定シート2は、表面2A（第1樹脂層5Aの厚み方向の一方面）および裏面2B（第2樹脂層5Bの厚み方向の他方面）を有している。

【0095】

樹脂層5は、樹脂材料から形成されている。樹脂材料としては、天然樹脂、合成樹脂（例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂など）などが挙げられ、好ましくは、合成樹脂が挙げられる。

【0096】

熱硬化性樹脂は、硬化体（完全硬化後（Cステージ）の熱硬化性樹脂）であって、例えば、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性エラストマー（例えば、ウレタンゴム、ブチルゴム、フッ素系ゴム、シリコンゴム、アクリルゴムなど）などが挙げられる。

【0097】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレートなど）、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、フッ素系ポリマー（例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、パーフルオロアルコキシアルカン（PFA）、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなど）、熱可塑性エラストマー（例えば、オレフィン系エラス

10

20

30

40

50

トマー（例えば、エチレンープロピレンゴム、エチレンープロピレンジエンゴムなど）、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマーなど）などが挙げられる。

【0098】

このような樹脂材料のなかでは、好ましくは、熱可塑性樹脂、さらに好ましくは、フッ素系ポリマー、とりわけ好ましくは、PTFEおよびPFAが挙げられる。このような樹脂材料は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0099】

樹脂層5の厚みTは、例えば、10 μm 以上であることが好ましく、20 μm 以上であることがより好ましく、例えば、50 μm 以下であることが好ましく、40 μm 以下であることがより好ましい。

10

【0100】

また、樹脂層5の厚みTは、基材4の厚みを100としたときに、例えば、10以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましく、例えば、50以下であることが好ましく、40以下であることがより好ましい。

【0101】

なお、樹脂層5は、必要に応じて、公知の添加材を含有することができる。添加材としては、例えば、金属粒子（例えば、銅粒子、チタン粒子、アルミニウム粒子など）、無機酸化物（例えば、シリカ粒子、アルミナ粒子など）、無機窒化物（例えば、窒化アルミニウム、窒化ホウ素など）、炭素材料（例えば、カーボンナノチューブ、グラファイト、フラーレンなど）などが挙げられる。このような添加材は、単独使用または2種類以上併用することができる。

20

【0102】

CNTアレイシート3は、図3Cに示すように、成長基板15（後述；図3B参照）から剥離されており、複数のカーボンナノチューブ6（以下、CNT6とする。）からシート形状に形成されるカーボンナノチューブ集合体である。

【0103】

より詳しくは、CNTアレイシート3において、複数のCNT6は、CNTアレイシート3の厚み方向に配向されており、厚み方向に互いに連続することなく、面方向（縦方向および横方向）に互いに連続してシート形状となるように配列されている。

【0104】

つまり、カーボンナノチューブアレイシート3（CNTアレイシート3）は、所定方向に配向される複数のカーボンナノチューブ6（CNT6）が、カーボンナノチューブ6の配向方向と直交する方向に互いに連続してシート形状となるように形成されている。

30

【0105】

これによって、CNTアレイシート3は、成長基板15（後述）から剥離された状態で、複数のCNT6が面方向に互いに接触するように、形状を保持している。また、CNTアレイシート3は、可撓性を有している。なお、複数のCNT6のうち、互いに隣接するCNT6間には、ファンデルワールス力が作用している。

【0106】

CNT6は、単層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブおよび多層カーボンナノチューブのいずれであってもよく、好ましくは、多層カーボンナノチューブである。複数のCNT6は、単層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブおよび多層カーボンナノチューブのいずれか1種のみを含んでいてもよく、単層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブおよび多層カーボンナノチューブのいずれか2種以上を含んでいてもよい。

40

【0107】

CNT6の平均外径は、例えば、1 nm以上であることが好ましく、5 nm以上であることがより好ましく、例えば、100 nm以下であることが好ましく、50 nm以下であることがより好ましく、20 nm以下であることがとりわけ好ましい。

【0108】

50

CNT 6の平均長さL（平均配向方向の寸法）は、図1Aに示すように、樹脂層5の厚みTよりも大きく、具体的には、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、例えば、 $1000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以下であることがとりわけ好ましい。なお、CNTの平均外径および平均長さは、例えば、電子顕微鏡観察などの公知の方法により測定される。

【0109】

また、CNT 6の平均長さLは、樹脂層5の厚みTに対して、例えば、1倍を超過することが好ましく、1.5倍以上であることがより好ましく、2.0倍以上であることがとりわけ好ましく、例えば、5.0倍以下であることが好ましく、4.0倍以下であることがより好ましく、3.0倍以下であることがとりわけ好ましい。

10

【0110】

CNTアレイシート3において、複数のCNT 6の平均嵩密度は、例えば、 $10\text{mg}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $50\text{mg}/\text{cm}^3$ 以上であることがより好ましく、 $100\text{mg}/\text{cm}^3$ 以上であることがとりわけ好ましく、例えば、 $500\text{mg}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましく、 $300\text{mg}/\text{cm}^3$ 以下であることがより好ましく、 $200\text{mg}/\text{cm}^3$ 以下であることがとりわけ好ましい。なお、CNT 6の平均嵩密度は、例えば、単位面積当たり質量（目付量：単位 mg/cm^2 ）と、カーボンナノチューブの平均長さ（SEM（日本電子社製）または非接触膜厚計（キーエンス社製）により測定）とから算出される。

20

【0111】

CNTアレイシート3のG/D比は、例えば、1以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましく、5以上であることがとりわけ好ましく、10以上であることが特に好ましく、例えば、20以下であることが好ましく、15以下であることがより好ましい。

【0112】

G/D比とは、カーボンナノチューブのラマンスペクトルにおいて、 1350cm^{-1} 付近に観測されるDバンドと呼ばれるピークのスペクトル強度に対する、 1590cm^{-1} 付近に観測されるGバンドと呼ばれるピークのスペクトル強度の比である。

【0113】

なお、Dバンドのスペクトルは、カーボンナノチューブの欠陥に由来し、Gバンドのスペクトルは、炭素の六員環の面内振動に由来する。

30

【0114】

CNTアレイシート3の厚み方向の電気抵抗（導電抵抗）は、 25°C において、例えば、 1Ω 以下であることが好ましく、 0.1Ω 以下であることがより好ましい。なお、電気抵抗は、公知の電気抵抗測定装置により測定される。

【0115】

CNTアレイシート3の熱伝導率は、厚み方向において、例えば、 $1\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であることが好ましく、 $2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であることがより好ましく、 $10\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であることがとりわけ好ましく、 $30\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であることが特に好ましく、例えば、 $60\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下であることが好ましく、 $40\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下であることがより好ましい。なお、熱伝導率は、公知の熱伝導率測定装置により測定される。

40

【0116】

そして、CNTアレイシート3は、図1Aに示すように、固定シート2の表面2Aおよび裏面2Bの両面に埋め込まれて、固定シート2に支持されている。

【0117】

より詳しくは、2つのCNTアレイシート3は、第1樹脂層5Aおよび第2樹脂層5Bのそれぞれに1つずつ埋め込まれており、基材4を厚み方向に挟むように配置されている。

50

【0118】

なお、2つのCNTアレイシート3を互いに区別する場合、第1樹脂層5Aに埋め込まれるCNTアレイシート3を第1CNTアレイシート3Aとし、第2樹脂層5Bに埋め込まれるCNTアレイシート3を第2CNTアレイシート3Bとする。

【0119】

また、CNTアレイシート3における基材4側の端部は、対応する樹脂層5に埋め込まれて、基材4と接触し、CNTアレイシート3における基材4と反対側の端部が、対応する樹脂層5から突出している。

【0120】

つまり、第1CNTアレイシート3Aにおける他方側端部が、第1樹脂層5Aに埋め込まれて、基材4の表面4Aと接触し、第1CNTアレイシート3Aにおける一方側端部が、第1樹脂層5Aの表面（固定シート2の表面2A）から厚み方向一方側に突出して自由端となっている。また、第2CNTアレイシート3Bにおける一方側端部が、第2樹脂層5Bに埋め込まれて、基材4の裏面4Bと接触し、第2CNTアレイシート3Bにおける他方側端部が、第2樹脂層5Bの表面（固定シート2の裏面2B）から厚み方向他方側に突出して自由端となっている。

10

【0121】

そのため、各CNTアレイシート3において、CNT6は、対応する樹脂層5に埋設される埋設部分6Aと、対応する樹脂層5から突出する突出部分6Bとを有している。なお、CNTアレイシート3の厚み方向と、基材4の厚み方向とは互いに一致しており、各CNTアレイシート3のCNT6は、基材4の厚み方向に沿って延びている。

20

【0122】

埋設部分6Aは、対応する樹脂層5を貫通している。埋設部分6Aの長さL1は、例えば、上記の樹脂層5の厚みTの範囲と同一である。また、埋設部分6Aの長さL1の割合は、CNT6の長さL100%に対して、例えば、20%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましく、例えば、70%以下であることが好ましく、50%以下であることがより好ましい。

【0123】

突出部分6Bの長さL2は、例えば、1μm以上であることが好ましく、10μm以上であることがより好ましく、例えば、100μm以下であることが好ましく、70μm以下であることがより好ましい。また、突出部分6Bの長さL2の割合は、CNT6の長さL100%に対して、例えば、30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、例えば、80%以下であることが好ましく、70%以下であることがより好ましい。

30

【0124】

また、埋設部分6Aの長さL1に対する、突出部分6Bの長さL2の割合（ $L2/L1$ ）は、例えば、0.4以上であることが好ましく、1以上であることがより好ましく、例えば、4以下であることが好ましく、2.5以下であることがより好ましい。

【0125】

埋設部分6Aの長さL1の割合が上記下限以上（突出部分6Bの長さL2の割合割合が上記上限以下）であると、樹脂層5がCNTアレイシート3を確実に支持することができ、突出部分6Bの長さL2の割合が上記下限以上（埋設部分6Aの長さL1の割合割合が上記上限以下）であると、対象物の表面に対するCNTアレイシート3の追従性の向上を図ることができる。

40

【0126】

このような熱伝導性シート1は、好ましくは、可撓性を有している。

【0127】

また、熱伝導性シート1の厚み方向の電気抵抗（導電抵抗）は、基材4が導電性基材である場合、25℃において、例えば、10Ω以下であることが好ましく、1Ω以下であることがより好ましく、0.1Ω以下であることがとりわけ好ましく、基材4が絶縁性基材

50

である場合、 25°C において、例えば、 $10^3\ \Omega$ 以上であることが好ましく、 $10^4\ \Omega$ 以上であることがより好ましい。

【0128】

熱伝導性シート1の熱伝導率は、厚み方向において、例えば、 $1\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であることが好ましく、 $2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であることがより好ましく、 $10\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であることがさらに好ましく、 $25\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であることがとりわけ好ましく、 $50\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であることが特に好ましく、例えば、 $300\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下であることが好ましく、 $100\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下であることがより好ましい。

【0129】

(2) CNT複合材の製造方法

次に、熱伝導性シート1 (CNT複合材の一例)の製造方法について説明する。なお、樹脂層5が熱可塑性樹脂から形成される場合について詳述する。

【0130】

熱伝導性シート1を製造するには、図4Cに示すように、まず、固定シート2およびCNTアレイシート3を準備する。

【0131】

固定シート2を準備するには、基材4の表面4Aおよび裏面4Bの両面に、上記の熱可塑性樹脂から形成される樹脂層5を配置する(固定シート準備工程)。

【0132】

樹脂層5を基材4の両面に配置する方法としては、特に制限されず、例えば、上記の熱可塑性樹脂を基材4の両面に塗布して樹脂層5を形成する方法や、上記の熱可塑性樹脂から形成される樹脂シートを準備して、基材4の両面に配置する方法などが挙げられる。このような方法のなかでは、好ましくは、熱可塑性樹脂から形成される樹脂シートを準備して、基材4の両面に配置する方法が挙げられる。

【0133】

これによって、基材4と、基材4の表面4Aおよび裏面4Bの両面に配置される樹脂層5とを備える固定シート2、より具体的には、基材4と、基材4の表面4Aに配置される第1樹脂層5Aと、基材4の裏面4Bに配置される第2樹脂層5Bとを備える固定シート2が準備される。

【0134】

CNTアレイシート3を準備するには、図2A～図2Cに示すように、例えば、化学気相成長法(CVD法)により、成長基板15上に垂直配向カーボンナノチューブ19 (Vertically Aligned carbon nanotubes; 以下、VACNTs 19とする。)を成長させる(CNT成長工程)。

【0135】

詳しくは、図2Aに示すように、まず、成長基板15を準備する。成長基板15は、特に限定されず、例えば、CVD法に用いられる公知の基板が挙げられ、市販品を用いることができる。

【0136】

成長基板15としては、例えば、シリコン基板や、二酸化ケイ素膜17が積層されるステンレス基板16などが挙げられ、好ましくは、二酸化ケイ素膜17が積層されるステンレス基板16が挙げられる。なお、図2A～図3Cでは、成長基板15が、二酸化ケイ素膜17が積層されるステンレス基板16である場合を示す。

【0137】

そして、図2Aに示すように、成長基板15上、好ましくは、二酸化ケイ素膜17上に触媒層18を形成する。成長基板15上に触媒層18を形成するには、金属触媒を、公知の成膜方法により、成長基板15 (好ましくは、二酸化ケイ素膜17)上に成膜する。

【0138】

金属触媒としては、例えば、鉄、コバルト、ニッケルなどが挙げられ、好ましくは、鉄が挙げられる。このような金属触媒は、単独使用または2種類以上併用することができる

10

20

30

40

50

。成膜方法としては、例えば、真空蒸着およびスパッタリングが挙げられ、好ましくは、真空蒸着が挙げられる。

【0139】

これによって、成長基板15上に触媒層18が配置される。なお、成長基板15が、二酸化ケイ素膜17が積層されるステンレス基板16である場合、二酸化ケイ素膜17および触媒層18は、例えば、特開2014-94856号公報に記載されるように、二酸化ケイ素前駆体溶液と金属触媒前駆体溶液とが混合される混合溶液を、ステンレス基板16に塗布した後、その混合液を相分離させ、次いで、乾燥することにより、同時に形成することもできる。

【0140】

10

次いで、触媒層18が配置される成長基板15を、図2Bに示すように、例えば、700℃以上900℃以下に加熱する。これにより、触媒層18が、凝集して、複数の粒状体18Aとなる。

【0141】

そして、加熱された成長基板15に、図2Cに示すように、原料ガスを供給する。原料ガスは、炭素数1～4の炭化水素ガス（低級炭化水素ガス）を含んでいる。炭素数1～4の炭化水素ガスとしては、例えば、メタンガス、エタンガス、プロパンガス、ブタンガス、エチレンガス、アセチレンガスなどが挙げられ、好ましくは、アセチレンガスが挙げられる。

【0142】

20

また、原料ガスは、必要により、水素ガスや、不活性ガス（例えば、ヘリウム、アルゴンなど）、水蒸気などを含むこともできる。

【0143】

原料ガスの供給時間としては、例えば、1分以上であることが好ましく、5分以上であることがより好ましく、例えば、60分以下であることが好ましく、30分以下であることがより好ましい。

【0144】

これによって、複数の粒状体18Aのそれぞれを起点として、複数のCNT6が成長する。なお、図2Cでは、便宜上、1つの粒状体18Aから、1つのCNT6が成長するように記載されているが、これに限定されず、1つの粒状体18Aから、複数のCNT6が成長してもよい。

30

【0145】

このような複数のCNT6は、成長基板15上において、互いに略平行となるように、成長基板15の厚み方向（上下方向）に延びている。つまり、複数のCNT6は、成長基板15に対して直交するように配向（垂直に配向）されている。

【0146】

これによって、VACNTs19が成長基板15上に成長する。

【0147】

VACNTs19は、図6Aに示すように、複数のCNT6が縦方向に直線的に並ぶ列19Aを、横方向に複数備えている。VACNTs19において、複数のCNT6は、面

40

方向（縦方向および横方向）に密集している。

【0148】

次いで、図3Aおよび図3Bに示すように、成長基板15からVACNTs19を剥離する（剥離工程）。

【0149】

VACNTs19を成長基板15から剥離するには、例えば、切断刃20を成長基板15の上面に沿ってスライド移動させて、複数のCNT6の基端部（成長基板15側端部）を一括して切断する。これによって、VACNTs19が成長基板15から分離される。

【0150】

切断刃20としては、例えば、カッター刃、剃刀などの公知の金属刃が挙げられ、好ま

50

しくは、カッター刃が挙げられる。

【0151】

次いで、分離されたVACNTs 19を、図3Bに示すように、成長基板15から引き上げる。これにより、VACNTs 19が、成長基板15から剥離されて、CNTアレイシート3とされる。また、上記の工程を繰り返すことにより、2つのCNTアレイシート3、具体的には、第1CNTアレイシート3Aおよび第2CNTアレイシート3Bが準備される。

【0152】

このようなCNTアレイシート3は、そのまま熱伝導性シート1に利用することができるが、平均嵩密度が相対的に低いため、熱伝導率の向上の観点から好ましくは、高密度化処理される（高密度化工程）。

10

【0153】

高密度化処理として、例えば、CNTアレイシート3を加熱処理する方法（図4Aおよび図4B参照）や、CNTアレイシート3に揮発性の液体を供給する方法が挙げられる。

【0154】

CNTアレイシート3を加熱処理するには、例えば、図4Aに示すように、CNTアレイシート3を耐熱容器45に収容して、加熱炉内に配置する。

【0155】

耐熱容器45は、耐熱温度が2600℃を超過する耐熱容器であって、例えば、炭素から形成される炭素容器、セラミックスから形成されるセラミックス容器などの公知の耐熱容器が挙げられる。このような耐熱容器のなかでは、好ましくは、炭素容器が挙げられる。

20

【0156】

加熱炉としては、例えば、抵抗加熱炉、誘導加熱炉、直通電型電気炉などが挙げられ、好ましくは、抵抗加熱炉が挙げられる。また、加熱炉は、バッチ式であってもよく、連続式であってもよい。

【0157】

次いで、加熱炉内に不活性ガスを流入して、加熱炉内を不活性ガス雰囲気置換する。不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴンなどが挙げられ、好ましくは、アルゴンが挙げられる。

30

【0158】

次いで、加熱炉内の温度を、所定の昇温速度で加熱温度まで上昇させた後、温度を維持したまま、所定時間放置する。

【0159】

昇温速度としては、例えば、1℃/分以上であることが好ましく、5℃/分以上であることがより好ましく、例えば、40℃/分以下であることが好ましく、20℃/分以下であることがより好ましい。

【0160】

加熱温度としては、例えば、2600℃以上であることが好ましく、2700℃以上であることがより好ましく、2800℃以上であることがとりわけ好ましい。加熱温度が上記下限以上であれば、CNTアレイシート3において、複数のCNT 6を確実に高密度に密集させることができる。

40

【0161】

また、加熱温度としては、CNT 6の昇華温度未満であればよく、3000℃以下であることが好ましい。加熱温度が上記上限以下であれば、CNT 6が昇華することを抑制できる。

【0162】

所定時間としては、例えば、10分以上であることが好ましく、1時間以上であることがより好ましく、例えば、5時間以下であることが好ましく、3時間以下であることがより好ましい。

50

【0163】

また、CNTアレイシート3は、好ましくは、無負荷の状態（CNTアレイシート3に荷重がかけられていない状態、つまり、大気圧下）で加熱処理される。CNTアレイシート3を無負荷の状態で加熱処理するには、図4Aに示すように、CNTアレイシート3を、耐熱容器45の蓋部および側壁に対して間隔を空けるように、耐熱容器45内に収容する。

【0164】

以上によって、CNTアレイシート3が加熱処理される。CNTアレイシート3が加熱処理されると、CNTアレイシート3において、複数のCNT6を構成するグラフェンの結晶性が向上し、CNT6の配向性（直線性）が向上する。すると、CNTアレイシート3において、互いに隣接するCNT6は、それらの間に作用するファンデルワールス力などにより、配向性（直線性）を維持したまま、束状となるように密集する。

10

【0165】

これによって、CNTアレイシート3の全体が均一に密集され、CNTアレイシート3が高密度化する。その後、CNTアレイシート3を必要により冷却（例えば、自然冷却）する。

【0166】

加熱処理後のCNTアレイシート3の厚みは、複数のCNT6が配向性（直線性）を維持したまま密集するため、加熱処理前のCNTアレイシート3の厚みと略同じである。より具体的には、加熱処理後のCNTアレイシート3の厚みは、加熱処理前のCNTアレイシート3の厚みに対して、例えば、95%以上105%以下であることが好ましく、100%であることがより好ましい。

20

【0167】

また、加熱処理後のCNTアレイシート3の体積は、加熱処理前のCNTアレイシート3の体積に対して、例えば、10%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましく、例えば、70%以下であることが好ましく、50%以下であることがより好ましい。

【0168】

また、加熱処理後のCNTアレイシート3のG/D比は、例えば、2以上であることが好ましい。

30

【0169】

CNTアレイシート3に揮発性の液体を供給するには、例えば、CNTアレイシート3に揮発性の液体をスプレーするか、CNTアレイシート3を揮発性の液体に浸漬させる。

【0170】

揮発性の液体としては、例えば、水、有機溶媒などが挙げられる。有機溶媒としては、例えば、低級（C1～3）アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなど）、ケトン類（例えば、アセトンなど）、エーテル類（例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなど）、アルキルエステル類（例えば、酢酸エチルなど）、ハロゲン化脂肪族炭化水素類（例えば、クロロホルム、ジクロロメタンなど）、極性非プロトン類（例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドなど）などが挙げられる。

40

【0171】

このような揮発性の液体のなかでは、好ましくは、水が挙げられる。このような揮発性の液体は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0172】

CNTアレイシート3に揮発性の液体が供給されると、揮発性の液体が気化することにより、複数のCNT6が互いに密集し、CNTアレイシート3の密度が向上する。

【0173】

なお、このような高密度化処理は、少なくとも1回実施され、複数回繰り返すこともできる。同一の高密度化処理を複数回繰り返してもよく、複数種類の高密度化処理を組み合わせ実施してもよい。例えば、上記の加熱処理のみを複数回繰り返すこともでき、上記

50

の加熱処理と上記の液体供給処理と組み合わせて実施することもできる。

【0174】

高密度化処理後のCNTアレイシート3において、複数のCNT6の平均嵩密度は、例えば、 50 mg/cm^3 以上であることが好ましく、厚み方向の電気抵抗（導電抵抗）は、 25°C において、例えば、 $1\ \Omega$ 以下であることが好ましく、熱伝導率は、厚み方向において、例えば、 $10\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 以上であることが好ましい。

【0175】

以上によって、基材4および2つの樹脂層5を備える固定シート2と、2つのCNTアレイシート3とが準備される。

【0176】

次いで、図4Cに示すように、第1樹脂層5A（表側の樹脂層5）、および、第2樹脂層5B（裏側の樹脂層5）の上に、CNTアレイシート3を1つずつ配置する（配置工程）。

【0177】

より具体的には、第1樹脂層5Aの厚み方向一方向（固定シート2の表面2A）に、第1CNTアレイシート3Aを配置し、第2樹脂層5Bの厚み方向他方向（固定シート2の裏面2B）に、第2CNTアレイシート3Bを配置する。これにより、第1CNTアレイシート3Aおよび第2CNTアレイシート3Bが、固定シート2を厚み方向に挟むように配置される。

【0178】

そして、第1CNTアレイシート3Aおよび第2CNTアレイシート3Bが配置された固定シート2を加熱する（加熱工程）。

【0179】

加熱温度は、樹脂層5（熱可塑性樹脂）が溶融（軟化）する温度以上、樹脂層5（熱可塑性樹脂）が焼失する温度未満であって、例えば、 300°C 以上 400°C 以下であることが好ましい。加熱時間は、例えば、1分以上であることが好ましく、例えば、30分以下であることが好ましく、10分以下であることがより好ましい。

【0180】

これによって、樹脂層5が溶融し、図1Aに示すように、CNTアレイシート3が対応する樹脂層5に埋め込まれて、CNTアレイシート3における基材4側の端部が、対応する樹脂層5を貫通し、基材4と接触する。

【0181】

より具体的には、第1樹脂層5Aが溶融して、第1CNTアレイシート3Aが、第1樹脂層5Aに埋め込まれて、第1CNTアレイシート3Aの他方側端部が基材4の表面4Aに接触する。また、第2樹脂層5Bが溶融して、第2CNTアレイシート3Bが、第2樹脂層5Bに埋め込まれて第2CNTアレイシート3Bの一方側端部が基材4の裏面4Bに接触する。

【0182】

また、溶融状態の樹脂層5が、基材4およびCNTアレイシート3と密着するとともに、複数のCNT6の間に入り込む。

【0183】

また、加熱工程では、必要により、第1CNTアレイシート3Aおよび第2CNTアレイシート3Bを、基材4に向かうように、厚み方向の外側から内側に向かって加圧する。

【0184】

圧力としては、例えば、 0.1 MPa 以上であることが好ましく、 0.5 MPa 以上であることがより好ましく、例えば、 1.0 MPa 以下であることが好ましい。

【0185】

これにより、第1CNTアレイシート3Aの他方側端部、および、第2CNTアレイシート3Bの一方側端部のそれぞれが、確実に基材4と接触する。

【0186】

その後、冷却することにより、溶融状態の樹脂層 5 が、基材 4 および CNT アレイシート 3 に密着した状態で硬化する。これによって、CNT アレイシート 3 は、CNT アレイシート 3 の端部が基材 4 に接触した状態で、対応する樹脂層 5 に固定され、固定シート 2 に支持される。

【0187】

以上によって、熱伝導性シート 1 が製造される。

【0188】

なお、上記の熱伝導性シートの製造方法では、樹脂層 5 が熱可塑性樹脂から形成される場合について詳述したが、樹脂層 5 が熱硬化性樹脂から形成される場合、まず、上記した熱硬化性樹脂に対応する未硬化の樹脂組成物を準備する。未硬化の樹脂組成物は、液状の A ステージ状態である。

【0189】

そして、その樹脂組成物を、基材 4 の表面 4 A および裏面 4 B の両面に塗布して、基材 4 の表面 4 A および裏面 4 B の両面に、樹脂組成物層を形成する。その後、樹脂組成物層の A ステージ状態を維持するか、樹脂組成物層を半硬化の B ステージ状態とする。

【0190】

次いで、CNT アレイシート 3 を、表側および裏側の両方の樹脂組成物層に埋め込み、CNT アレイシート 3 における基材 4 側の端部を基材 4 に接触させる。その後、所定の硬化温度に加熱して、樹脂組成物層を硬化（完全硬化）させて、C ステージ状態の樹脂層 5 とする。これによっても、熱伝導性シート 1 を製造できる。

【0191】

（3）熱伝導性シートの使用態様

このような熱伝導性シート 1 は、TIM として、図 1 B に示すように、例えば、電子部品 11（対象物）と、放熱部材 10（対象物）との間に、厚み方向に挟まれるように配置されて使用される。

【0192】

電子部品 11 としては、例えば、半導体素子（IC（集積回路）チップなど）、発光ダイオード（LED）、高出力レーザ発振素子、高出力ランプ、パワー半導体素子などが挙げられる。

【0193】

なお、電子部品 11 が例えば半導体素子などである場合、熱伝導性シート 1 として、基材 4 が導電性基材である電気熱伝導性シートが好適に選択される。また、電子部品 11 が例えば LED などである場合、熱伝導性シート 1 として、基材 4 が絶縁性基材である絶縁性熱伝導性シートが好適に選択される。

【0194】

放熱部材 10 としては、例えば、ヒートシンク、ヒートスプレッダーなどが挙げられる。

【0195】

また、電子部品 11 の表面 11 B、および、放熱部材 10 の表面 10 A には、微細な凹凸（表面粗さ）が形成されている。それらの表面粗さ Rz（JIS B0601-2013 に準拠する十点平均粗さ）は、例えば、1 μm 以上 10 μm 以下であることが好ましい。

【0196】

そして、熱伝導性シート 1 において、第 1 CNT アレイシート 3 A の複数の CNT 6 は、放熱部材 10 の表面 10 A の微細な凹凸に追従して、放熱部材 10 の表面 10 A と安定して接触している。また、第 2 CNT アレイシート 3 B の複数の CNT 6 は、電子部品 11 の表面 11 B の微細な凹凸に追従して、電子部品 11 の表面 11 B と安定して接触している。

【0197】

そのため、電子部品 11 が発熱すると、電子部品 11 からの熱が、第 2 CNT アレイシ

10

20

30

40

50

ート 3 B、基材 4 および第 1 C N T アレイシート 3 A を順次介して、放熱部材 1 0 に伝達される。

【0198】

(4) 作用効果

熱伝導性シート 1 は、図 1 A に示すように、固定シート 2 に樹脂を介して C N T アレイシート 3 を備えている。C N T アレイシート 3 は、厚み方向に配向され、面方向に互いに連続してシート形状となるように配列される複数の C N T 6 を備えている。

【0199】

そのため、図 1 B に示すように、熱伝導性シート 1 を対象物（放熱部材 1 0 および電子部品 1 1）に接触させたときに、C N T アレイシート 3 の複数の C N T 6 を対象物の表面の微細な凹凸に追従させることができる。

10

【0200】

また、C N T アレイシート 3 が、図 1 A に示すように、固定シート 2 の表面 2 A および裏面 2 B の両面に埋め込まれているので、C N T アレイシート 3 が有する C N T 6 が、固定シート 2 から脱落することを抑制できる。

【0201】

また、C N T アレイシート 3 の平均嵩密度が $50 \text{ mg} / \text{cm}^3$ 以上であると、C N T アレイシート 3 の熱伝導率の向上を図ることができ、ひいては、熱伝導性シート 1 の熱伝導率の向上を図ることができる。

【0202】

20

また、C N T アレイシート 3 は、図 4 C に示すように、成長基板 1 5 から剥離された後に、固定シート 2 に埋め込まれている。そのため、C N T アレイシート 3 を、成長基板 1 5 から剥離して高密度化処理した後、固定シート 2 に埋め込むことができる。

【0203】

また、C N T アレイシート 3 における基材 4 側の端部は、図 1 A に示すように、対応する樹脂層 5 に埋め込まれて、基材 4 と接触している。そのため、C N T アレイシート 3 が有する C N T 6 が、固定シート 2 から脱落することを確実に抑制できながら、熱伝導性シート 1 の熱伝導率の向上を確実に図ることができる。

【0204】

また、基材 4 が電気伝導性を有する導電性基材である場合、電気伝導性を有する C N T アレイシート 3 が、電気伝導性を有する基材 4 と接触するので、熱伝導性シート 1 に電気伝導性を付与することができる。

30

【0205】

また、基材 4 が無機物の焼結体から形成されるセラミックスシートある場合、C N T アレイシート 3 が、電気絶縁性を有する基材 4 と接触するので、熱伝導性シート 1 に電気絶縁性を付与することができる。

【0206】

また、図 1 A に示すように、樹脂層 5 が熱可塑性樹脂から形成される場合、成長基板 1 5 から剥離した C N T アレイシート 3 を、基材 4 の両面に配置される樹脂層 5 上に配置した後、加熱することで、C N T アレイシート 3 における基材 4 側の端部を、対応する樹脂層 5 に埋め込み、基材 4 と接触させる。

40

【0207】

また、樹脂層 5 が熱硬化性樹脂から形成される場合、成長基板 1 5 から剥離した C N T アレイシート 3 を、基材 4 の両面に配置される樹脂組成物層に埋め込み、C N T アレイシート 3 における基材 4 側の端部を、基材 4 に接触させた後、樹脂組成物層を硬化させて樹脂層 5 とする。

【0208】

そのため、簡易な方法でありながら、対応する樹脂層 5 に埋め込まれる C N T アレイシート 3 を備える熱伝導性シート 1 を効率良く製造することができる。

【0209】

50

(第2実施形態)

次に、図5～図6Cを参照して、本発明の第2実施形態について説明する。なお、第2実施形態では、上記した第1実施形態と同様の部材には同様の符号を付し、その説明を省略する。

【0210】

第2実施形態では、図5に示すように、基材4がカーボンナノチューブ集合体である。カーボンナノチューブ集合体は、複数のCNTの集合体であって、例えば、プレス成形シート、上記したCNTアレイシート3、カーボンナノチューブウェブ積層シート（以下、ウェブ積層シートとする。）などが挙げられ、好ましくは、CNTアレイシート3およびウェブ積層シートが挙げられる。なお、図5では、基材4がウェブ積層シート23である場合を示す。

10

【0211】

プレス成形シートは、公知のプレス成形により、複数のCNTがシート形状に形成されたものであって、複数のCNTがランダムに配置されている。

【0212】

ウェブ積層シート23は、厚み方向に積層される複数のカーボンナノチューブウェブ24（以下、CNTウェブ24とする。）を備えている。

【0213】

CNTウェブ24は、図6Aに示すように、複数のカーボンナノチューブ単糸25（以下、CNT単糸25とする。）が、CNT単糸25の延びる方向と交差する方向に並列されて、シート状となるように形成されている。

20

【0214】

CNT単糸25は、複数のCNT6からなる束（バンドル）が直線状に連続的に繋がって形成されている。CNT単糸25は、撚り合わされていない無撚糸であり、CNT単糸25の外径は、例えば、5nm以上100nm以下であることが好ましい。

【0215】

このようなウェブ積層シート23を調製するには、まず、図6Aに示すように、上記の第1実施形態と同様にして、VACNTs19が配置される成長基板15を準備する。

【0216】

また、図6Bに示すように、ローラ26を成長基板15に対して間隔を空けて配置する。ローラ26は、円柱形状を有しており、その軸線を回転中心として、回転可能である。また、ローラ26の周面には、好ましくは、樹脂フィルムが設けられている。

30

【0217】

次いで、CNTウェブ24を、図6Aに示すように、VACNTs19から引き出す。

【0218】

CNTウェブ24をVACNTs19から引き出すには、VACNTs19のうち、各列19Aの端部に位置するCNT6を、図示しない引出具により一括して保持し、引っ張る。

【0219】

すると、引っ張られたCNT6は、対応する粒状体18Aから引き抜かれる（図3A参照）。このとき、引き抜かれるCNT6に隣接するCNT6は、引き抜かれるCNT6との摩擦力およびファンデルワールス力などにより、そのCNT6に付着され、対応する粒状体18Aから引き抜かれる。

40

【0220】

これにより、複数のCNT6が、順次連続してVACNTs19から引き出され、複数のCNT6が直線状に連続的に繋がるCNT単糸25を形成する。

【0221】

このようなCNT単糸25は、図6Aの拡大図に示すように、各列19AのCNT6が、同時かつ平行に一括して引き出されるため、CNT単糸25の延びる方向と交差する（交わる）方向に複数並列配置されている。

50

【0222】

そして、並列配置される複数のCNT単糸25は、略シート形状を有しており、CNTウェブ24として形成される。つまり、CNTウェブ24は、複数のCNT単糸25が並列配置されるように引き出されてなる。

【0223】

次いで、図6Bに示すように、CNTウェブ24の引出方向下流端部を、ローラ26に固定して、ローラ26を回転させる。これにより、CNTウェブ24を、ローラ26の周面に複数周巻き付ける。

【0224】

そして、ローラ26に巻き付けられたCNTウェブ24を、切断刃（例えば、剃刀、カッター刃など）により、ローラ26の軸線方向に切断し、ローラ26から離脱させる。

10

【0225】

これによって、図6Cに示すように、シート形状を有するウェブ積層シート23が製造される。ウェブ積層シート23の積層数は、例えば、5層以上であることが好ましく、10層以上であることがより好ましく、例えば、1000層以下であることが好ましく、500層以下であることがより好ましい。また、ウェブ積層シート23の厚みは、例えば、0.01 μm 以上であることが好ましく、5 μm 以上であることがより好ましく、例えば、500 μm 以下であることが好ましく、200 μm 以下であることがより好ましい。

【0226】

また、CNTウェブ24および／またはウェブ積層シート23には、好ましくは、上記の揮発性の液体が供給される。

20

【0227】

揮発性の液体として、好ましくは、有機溶媒が挙げられ、さらに好ましくは、低級アルコール類、とりわけ好ましくは、エタノールが挙げられる。このような揮発性の液体は、単独使用または2種類以上併用することができる。また、揮発性の液体には、金属粒子が含まれていてもよい。

【0228】

CNTウェブ24に揮発性の液体を供給するには、例えば、図6Bに示すように、ローラ26を回転させながら、ローラ26の周面に巻き取られるCNTウェブ24に、揮発性の液体を、噴霧器27により順次スプレーする。また、成長基板15とローラ26との間において、CNTウェブ24を揮発性の液体に通過させることもできる。

30

【0229】

また、ウェブ積層シート23に揮発性の液体を供給するには、ウェブ積層シート23に揮発性の液体をスプレーしてもよく、ウェブ積層シート23を揮発性の液体に浸漬してもよい。

【0230】

そして、揮発性の液体が気化することにより、各CNT単糸25の密度が向上する。また、ウェブ積層シート23では、積層されるCNTウェブ24が厚み方向に互いに密集する。

【0231】

このような第2実施形態によっても、上記の第1実施形態と同様の作用効果を奏することができる。

40

【0232】

（第3実施形態）

次に、図7Aおよび図7Bを参照して、本発明の第3実施形態について説明する。なお、第3実施形態では、上記した第1実施形態と同様の部材には同様の符号を付し、その説明を省略する。

【0233】

第3実施形態では、固定シート2は、図7Aに示すように、電気伝導性を有する導電層32を備えている。より具体的には、固定シート2は、導電層32のみからなり、熱伝導

50

性シート 1 は、導電層 3 2（固定シート 2）と、2つのCNTアレイシート 3 とを備えている。

【0234】

導電層 3 2 としては、例えば、上記の基材 4 の金属シートなどが挙げられ、好ましくは、鉄から形成される鉄シート、および、チタンから形成されるチタンシートが挙げられる。また、導電層 3 2 は、好ましくは、可撓性を有している。導電層 3 2 の厚みの範囲としては、例えば、上記の基材 4 の厚みの範囲と同一である。

【0235】

2つのCNTアレイシート 3 は、導電層 3 2 を厚み方向に挟むように、導電層 3 2 の表面 3 2 A および裏面 3 2 B のそれぞれに1つずつ配置されている。そして、CNTアレイシート 3 の導電層 3 2 側の端部は、導電層 3 2 の界面に接合されている。

10

【0236】

より詳しくは、第1CNTアレイシート 3 A が導電層 3 2 の表面 3 2 A に配置され、第1CNTアレイシート 3 A における他方側端部が、導電層 3 2 の表面 3 2 A に接合されている。また、第2CNTアレイシート 3 B が導電層 3 2 の裏面 3 2 B に配置され、第2CNTアレイシート 3 B における一方側端部が、導電層 3 2 の裏面 3 2 B に接合されている。

【0237】

なお、第3実施形態では、固定シート 2 が導電層 3 2 のみからなるため、導電層 3 2 の表面 3 2 A が固定シート 2 の表面 2 A に対応し、導電層 3 2 の裏面 3 2 B が固定シート 2 の裏面 2 B に対応する。

20

【0238】

このような熱伝導性シート 1 を製造するには、まず、図 7 B に示すように、導電層 3 2 を準備する（導電層準備工程）。

【0239】

次いで、上記の第1実施形態と同様にして準備されたCNTアレイシート 3 のいずれか一方の面に、導電層 3 2 を形成する金属と同一の金属を、公知の方法により蒸着する。

【0240】

そして、CNTアレイシート 3 を、CNTアレイシート 3 の金属の蒸着面が導電層 3 2 と接触するように、導電層 3 2 の表面 3 2 A および裏面 3 2 B の両面に配置する（配置工程）。

30

【0241】

次いで、CNTアレイシート 3 が配置された導電層 3 2 を加熱する（加熱工程）。

【0242】

加熱温度は、例えば、300℃以上であることが好ましく、500℃以上であることがより好ましく、例えば、2500℃以下であることが好ましく、2000℃以下であることがより好ましい。加熱時間は、例えば、1分以上であることが好ましく、例えば、60分以下であることが好ましく、30分以下であることがより好ましい。

【0243】

これによって、CNTアレイシート 3 のCNT 6 と導電層 3 2 とが拡散接合する。

40

【0244】

このような加熱工程は、好ましくは、真空中または不活性ガス雰囲気中において実施される。

【0245】

また、加熱工程では、必要により、CNTアレイシート 3 を、導電層 3 2 に向かうように、厚み方向の外側から内側に向かって加圧する。圧力の範囲は、上記した圧力の範囲と同一である。これにより、CNTアレイシート 3 のCNT 6 が導電層 3 2 の界面と確実に密着して、CNT 6 と導電層 3 2 とが確実に接合する。

【0246】

以上によって、CNTアレイシート 3 は、CNTアレイシート 3（CNT 6）の端部が

50

導電層 3 2 の界面に接合され、導電層 3 2 に支持される。

【0247】

このような熱伝導性シート 1 の厚み方向の電気抵抗（導電抵抗）の範囲は、上記した基材 4 が導電性基材である場合の熱伝導性シート 1 の電気抵抗の範囲と同一である。また、熱伝導性シート 1 の熱伝導率の範囲は、上記した熱伝導性シート 1 の熱伝導率の範囲と同一である。

【0248】

このような第 3 実施形態によれば、CNT アレイシート 3（CNT 6）の端部が導電層 3 2 の界面に接合されているので、CNT アレイシート 3 が有する CNT 6 が、導電層 3 2 から脱落することを確実に抑制できながら、熱伝導性シート 1 の熱伝導率の向上を確実に図ることができ、かつ、熱伝導性シート 1 に電気伝導性を付与することができる。

10

【0249】

また、成長基板 1 5 から剥離した CNT アレイシート 3 を、固定シート 2 の両面に配置した後、加熱することで、CNT アレイシート 3 における導電層 3 2 側の端部を、導電層 3 2 の界面に接合させる。そのため、簡易な方法でありながら、CNT アレイシート 3 の導電層 3 2 側の端部が、導電層 3 2 の界面に接合されている熱伝導性シート 1 を製造することができる。

【0250】

このような第 3 実施形態によっても、上記の第 1 実施形態と同様の作用効果を奏することができる。

20

【0251】

（第 4 実施形態）

次に、図 8 A～図 9 B を参照して、本発明の第 4 実施形態について説明する。なお、第 4 実施形態では、上記した第 1 実施形態と同様の部材には同様の符号を付し、その説明を省略する。

【0252】

第 4 実施形態では、図 8 A および図 9 A に示すように、第 1 CNT アレイシート 3 A（表側の CNT アレイシート 3）および第 2 CNT アレイシート 3 B（裏側の CNT アレイシート 3）が、固定シート 2 中において互いに接触している。

【0253】

固定シート 2 は、金属または樹脂材料から形成されている。

30

【0254】

金属としては、例えば、上記の基材 4 の金属シートを形成する金属が挙げられ、好ましくは、鉄およびチタン、CNT との相溶性の観点から、さらに好ましくは、チタンが挙げられる。樹脂材料としては、例えば、上記の樹脂層 5 を形成する樹脂材料が挙げられ、好ましくは、熱可塑性樹脂が挙げられる。

【0255】

また、固定シート 2 は、好ましくは、可撓性を有している。固定シート 2 の厚みの範囲としては、例えば、上記の基材 4 の厚みの範囲と同一である。

【0256】

第 1 CNT アレイシート 3 A は、第 1 CNT アレイシート 3 A における他方側端部が、固定シート 2 の表面 2 A に埋め込まれて、固定シート 2 に支持されている。第 2 CNT アレイシート 3 B は、第 2 CNT アレイシート 3 B における一方側端部が、固定シート 2 の裏面 2 B に埋め込まれて、固定シート 2 に支持されている。そして、第 1 CNT アレイシート 3 A の他方側端部と、第 2 CNT アレイシート 3 B の一方側端部とは、固定シート 2 中において互いに接触している。

40

【0257】

このような熱伝導性シート 1 を製造するには、例えば、固定シート 2 が金属から形成される場合、まず、金属粒子を含有するペーストを準備する（ペースト準備工程）。

【0258】

50

ペーストを準備するには、金属粒子を樹脂溶液に分散させる。

【0259】

金属粒子は、上記の金属から形成される粒子であって、その平均一次粒子径は、例えば、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、例えば、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、金属粒子の含有割合は、ペースト全量に対して、例えば、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、例えば、50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。

【0260】

樹脂溶液は、上記の樹脂材料が溶媒（例えば、水、有機溶媒など）に溶解された溶液である。樹脂材料としては、好ましくは、熱可塑性樹脂、さらに好ましくは、PVAが挙げられる。

10

【0261】

次いで、図8Bに示すように、上記の第1実施形態と同様にして準備された第2CNTアレイシート3B（CNTアレイシート3）の厚み方向の一方面に、ペーストを塗布して、粒子含有層40を形成する。そのため、粒子含有層40は、金属粒子を含有している。なお、図8Bでは、粒子含有層40が含有する金属粒子を金属粒子42として示す。

【0262】

粒子含有層40の厚みは、例えば、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、例えば、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下

20

【0263】

そして、図8Cに示すように、第1CNTアレイシート3A（CNTアレイシート3）を、粒子含有層40の表面40A（厚み方向一方側面）に配置する。

【0264】

これにより、粒子含有層40が、第1CNTアレイシート3Aと第2CNTアレイシート3Bとの間に挟まれる。換言すれば、CNTアレイシート3（第1CNTアレイシート3Aおよび第2CNTアレイシート3B）が、粒子含有層40の表面40Aおよび裏面40Bの両面に配置される。

【0265】

30

そして、CNTアレイシート3が配置された粒子含有層40を加熱する（加熱工程）。

【0266】

加熱温度は、金属粒子の融点以上、CNT6の昇華温度未満であって、例えば、 1000°C 以上であることが好ましく、 1500°C 以上であることがより好ましく、例えば、 2500°C 以下であることが好ましく、 2000°C 以下であることがより好ましい。加熱時間は、例えば、1分以上であることが好ましく、10分以上であることがより好ましく、例えば、60分以下であることが好ましく、30分以下であることがより好ましい。

【0267】

すると、粒子含有層40が含有する樹脂材料が焼失するとともに、金属粒子42が溶融して、CNTアレイシート3の複数のCNT6の間に入り込む。

40

【0268】

これによって、金属からなる固定シート2が形成され、第1CNTアレイシート3A（表側のCNTアレイシート3）と、第2CNTアレイシート3B（裏側のCNTアレイシート3）とが、固定シート2に埋め込まれて、固定シート2中において互いに接触する。

【0269】

このような加熱工程は、好ましくは、真空中または不活性ガス雰囲気中において実施される。

【0270】

また、加熱工程では、必要により、第1CNTアレイシート3Aおよび第2CNTアレイシート3Bが互いに近づくように、厚み方向外側から内側に向かって加圧する。圧力の

50

範囲は、上記した圧力の範囲と同一である。これにより、第1 CNTアレイシート3 Aと、第2 CNTアレイシート3 Bとを、固定シート2 中において確実に互いに接触させることができる。

【0271】

また、固定シート2 が、樹脂材料とりわけ熱可塑性樹脂から形成される場合、熱伝導性シート1 を製造するには、例えば、上記の第1 実施形態と同様にして準備されたCNTアレイシート3 を、固定シート2 の表面2 Aおよび裏面2 Bの両面に配置する（配置工程）。そして、CNTアレイシート3 が配置された固定シート2 を加熱する（加熱工程）。

【0272】

加熱温度は、熱可塑性樹脂の軟化点以上、かつ、熱可塑性樹脂が焼失する温度未満であって、例えば、300℃以上400℃以下であることが好ましい。加熱時間は、例えば、1分以上であることが好ましく、例えば、30分以下であることが好ましく、10分以下であることがより好ましい。

10

【0273】

これによって、固定シート2 が溶融して、熱可塑性樹脂が、CNTアレイシート3 の複数のCNT6 の間に入り込む。

【0274】

これによって、第1 CNTアレイシート3 A（表側のCNTアレイシート3）と、第2 CNTアレイシート3 B（裏側のCNTアレイシート3）とが、固定シート2 に埋め込まれて、固定シート2 中において互いに接触する。

20

【0275】

このような熱伝導性シート1 の厚み方向の電気抵抗（導電抵抗）の範囲は、上記した基材4 が導電性基材である場合の熱伝導性シート1 の電気抵抗の範囲と同一である。また、熱伝導性シート1 の熱伝導率の範囲は、上記した熱伝導性シート1 の熱伝導率の範囲と同一である。

【0276】

第4実施形態によれば、図8 Aおよび図9 Aに示すように、第1 CNTアレイシート3 Aおよび第2 CNTアレイシート3 Bが、固定シート2 中において互いに接触しているので、CNTアレイシート3 が有するCNT6 が、固定シート2 から脱落することを確実に抑制できながら、熱伝導性シート1 の熱伝導率の向上を確実に図ることができる。

30

【0277】

また、固定シート2 が金属から形成される場合、成長基板1 5から剥離したCNTアレイシート3 を、粒子含有層4 0の両面に配置した後、加熱することで、第1 CNTアレイシート3 Aと、第2 CNTアレイシート3 Bとを、固定シート2 に埋め込み、固定シート2 中において互いに接触させる。

【0278】

また、固定シート2 が熱可塑性樹脂から形成される場合、成長基板1 5から剥離したCNTアレイシート3 を、固定シート2 の両面に配置した後、加熱することで、第1 CNTアレイシート3 Aと、第2 CNTアレイシート3 Bとを、固定シート2 に埋め込み、固定シート2 中において互いに接触させる。

40

【0279】

そのため、簡易な方法でありながら、第1 CNTアレイシート3 Aおよび第2 CNTアレイシート3 Bが、固定シート2 中において互いに接触している熱伝導性シート1 を製造することができる。

【0280】

このような第4実施形態によっても、上記の第1 実施形態と同様の作用効果を奏することができる。なお、上記では、粒子含有層4 0はペーストの塗布により形成されるが、これに限定されず、粒子含有層4 0は、金属粒子が分散される樹脂シートであってもよい。

【0281】

（変形例）

50

上記の実施形態では、CNTアレイシート3の高密度化処理として、加熱処理および液体供給処理が挙げられるが、CNTアレイシート3の高密度化処理は、これに限定されず、機械的な圧縮により、CNTアレイシート3を高密度化することもできる。

【0282】

例えば、図10Aおよび図10Bに示すように、成長基板15上のVACNTs19を2枚の押圧板46により圧縮して、高密度化されたCNTアレイシート3を調製する。

【0283】

より詳しくは、2枚の押圧板46を、VACNTs19を挟むように配置した後、互いに近づくようにスライドさせて、VACNTs19を圧縮する。すると、VACNTs19の複数のCNT6は、対応する粒状体18Aから離脱され、互いに接触するように圧縮される。

10

【0284】

これによっても、VACNTs19を成長基板15から分離でき、高密度化されたCNTアレイシート3を準備できる。

【0285】

上記の実施形態では、基材4は、シート形状（フィルム形状）を有しているが、これに限定されず、平板形状を有していてもよい。平板形状の基材4として、例えば、金属プレート、セラミックスプレート、グラファイトプレート、カーボンナノチューブ集合体、導電性粒子を含有する樹脂シートなどが挙げられる。

20

【0286】

これら第1実施形態～第4実施形態および変形例は、適宜組み合わせることができる。

【0287】

<第2の発明>

次に、図11～図18Cを参照して、第2の発明について説明する。なお、第2の発明では、上記した第1の発明と同様の部材には同様の符号を付し、その説明を省略する。

【0288】

第2の発明のカーボンナノチューブ複合材は、基材と、基材上に配置される垂直配向カーボンナノチューブと、基材と垂直配向カーボンナノチューブとを接着する接着層と、を備えている。

【0289】

30

以下に、第2の発明のカーボンナノチューブ複合材の第5実施形態としてのカーボンナノチューブ複合材50（以下、CNT複合材50とする。）について説明する。

【0290】

（第5実施形態）

（1）カーボンナノチューブ複合材の構成

図11に示すように、CNT複合材50は、基材51と、CNTアレイシート3と、接着層52とを備えている。

【0291】

基材51は、シート形状（フィルム形状）を有している。基材51は、所定の厚みを有し、その厚み方向と直交する面方向（縦方向および横方向）に延びており、平坦な表面（厚み方向一方面）および平坦な裏面（厚み方向他方面）を有している。基材51の厚みの範囲は、上記した基材4の厚みの範囲と同様である。

40

【0292】

基材51としては、例えば、上記した基材4として例示される導電性基材および絶縁性基材などが挙げられる。基材51のなかでは、好ましくは、上記の金属シートおよび上記のプラスチックプレートが挙げられ、さらに好ましくは、アルミニウムから形成される金属シート、および、エンジニアリングプラスチックから形成されるプラスチックプレートが挙げられ、とりわけ好ましくは、アルミニウムから形成される金属シートが挙げられる。

【0293】

50

CNTアレイシート3は、基材51上、詳しくは、基材51の表面（厚み方向一方向）上に配置されている。CNTアレイシート3は、図3Aおよび図3Bに示すように、成長基板15から剥離されたVACNTs19である。CNTアレイシート3は、複数のCNT6からシート形状に形成されている。図11に示すように、CNTアレイシート3における複数のCNT6は、基材51に対して直交するように配向（垂直に配向）されている。CNTアレイシート3は、CNTアレイシート3の厚み方向（以下、厚み方向とする。）において、一端部30Aと、一端部30Aと反対側の他端部30Bとを有している。

【0294】

接着層52は、基材51とCNTアレイシート3とを接着している。詳しくは、接着層52は、CNTアレイシート3の他端部30Bを埋め込んで、基材51とCNTアレイシート3とを接着している。つまり、接着層52は、CNTアレイシート3の他端部30Bを埋め込んだ状態で、基材51の表面上に配置されている。CNTアレイシート3の他端部30Bは、好ましくは、基材51と接触している。

10

【0295】

接着層52の厚みは、例えば、5 μ m以上であることが好ましく、20 μ m以上であることがより好ましく、例えば、50 μ m以下であることが好ましく、30 μ m以下であることがより好ましい。また、接着層52の厚みは、CNTアレイシート3の厚みを100としたときに、例えば、10以上であることが好ましく、25以上であることがより好ましく、例えば、50以下であることが好ましく、30以下であることがより好ましい。

【0296】

20

接着層52は、例えば、上記した樹脂層5の材料として例示される樹脂材料などから形成されている。樹脂材料として、好ましくは、上記した熱硬化性樹脂および上記した熱可塑性樹脂が挙げられる。

【0297】

（2）熱硬化性樹脂から形成される接着層を備えるCNT複合材の製造方法

次に、熱硬化性樹脂から形成される接着層52を備えるCNT複合材50を製造方法について、図12A～図12Cを参照して説明する。

【0298】

接着層52を形成する熱硬化性樹脂のなかでは、好ましくは、エポキシ樹脂およびフッ素系ゴムが挙げられる。

30

接着層52を熱硬化性樹脂から形成すれば、CNTアレイシート3を基材51に熱可塑性樹脂により接着する場合と比較して、CNTアレイシート3の配向の乱れを抑制できながら、CNTアレイシート3と基材51との接触を安定して確保することができる。

【0299】

熱硬化性樹脂から形成される接着層52を備えるCNT複合材50を製造するには、図12Aに示すように、まず、基材51を準備する。そして、必要により、基材51の表面（上面）を、例えば、UV照射や表面研磨などにより表面処理する。

【0300】

次いで、基材51上に、熱硬化性樹脂組成物からなり、AステージまたはBステージの樹脂組成物層56を形成する。熱硬化性樹脂組成物は、完全硬化することにより、上記の熱硬化性樹脂となる樹脂組成物である。

40

【0301】

基材51上にAステージの樹脂組成物層56を形成する方法としては、例えば、Aステージ（液状）の熱硬化性樹脂組成物からなるワニスを経基材51の上面に公知の方法で塗布して、Aステージの樹脂組成物層56を形成する。

【0302】

Aステージの熱硬化性樹脂組成物からなるワニスは、例えば、重合により上記の熱硬化性樹脂を形成する重合成分と、重合成分を溶解する有機溶媒とを含有している。

【0303】

有機溶媒としては、例えば、上記した揮発性の液体として例示される有機溶媒が挙げら

50

れる。有機溶媒は、単独または2種以上併用することができる。有機溶媒のなかでは、好ましくは、極性非プロトン類、さらに好ましくは、N-メチルピロリドンが挙げられる。

【0304】

また、基材51の上面にBステージの樹脂組成物層56を形成する方法としては、例えば、まず、Bステージ（半硬化状態）の熱硬化性樹脂組成物からなるプリプレグシートを準備する。

【0305】

プリプレグシートとしては、例えば、市販品を用いることができる。

【0306】

次いで、そのプリプレグシートを基材51の上面に貼り付けて、Bステージの樹脂組成物層56を形成する。

10

【0307】

これらにより、基材51の上面に樹脂組成物層56が形成される。樹脂組成物層56の厚みは、CNT6の長さに応じて適宜変更される。

【0308】

次いで、図2A～図2Cに示すように、上記のCNT成長工程と同様にして、成長基板15上にVACNTs19を成長させる。

【0309】

次いで、図12Aに示すように、VACNTs19が成長する成長基板15を、VACNTs19が下側かつ成長基板15が上側となるように配置する。そして、VACNTs19を樹脂組成物層56に対して上側に間隔を空けて向かい合わせる。

20

【0310】

次いで、図12Bに示すように、VACNTs19が成長する成長基板15を下降させて、VACNTs19を樹脂組成物層56に埋め込む。つまり、成長基板15を剥離せずに、VACNTs19を樹脂組成物層56に埋め込む。これにより、成長基板15から剥離されたVACNTs19（CNTアレイシート3）を樹脂組成物層56に埋め込む場合と比較して、VACNTs19の配向の乱れを抑制できる。

【0311】

また、VACNTs19を樹脂組成物層56に埋め込むときに、好ましくは、VACNTs19と基材51とを接触させる。

30

【0312】

VACNTs19を樹脂組成物層56に埋め込むときの温度は、例えば、50℃以上であることが好ましく、例えば、100℃以下であることが好ましく、70℃以下であることがより好ましい。

【0313】

次いで、樹脂組成物層56を加熱し硬化させる。

【0314】

樹脂組成物層56の加熱温度は、選択される熱硬化性樹脂の種類に応じて適宜変更されるが、例えば、120℃以上であることが好ましく、150℃以上であることがより好ましく、例えば、400℃以下であることが好ましく、200℃以下であることがより好ましい。

40

【0315】

樹脂組成物層56の加熱時間は、例えば、20分間以上であることが好ましく、1時間以上であることがより好ましい。

【0316】

また、樹脂組成物層56を硬化させる工程では、好ましくは、VACNTs19が基材51に向かうように、VACNTs19を成長基板15を介して下側に向かって押圧する。

【0317】

VACNTs19に対する圧力としては、例えば、1kPa以上であることが好ましく

50

、4 k P a以上であることがより好ましく、1 0 k P a以上であることがとりわけ好ましい。

【0 3 1 8】

第5実施形態では、図1 2 Aおよび図1 2 Bに示すように、樹脂組成物層5 6が硬化されるときに、樹脂組成物層5 6が基材5 1に対して上側に位置しており、V A C N T s 1 9が樹脂組成物層5 6に対して上側から埋め込まれている。そのため、樹脂組成物層5 6は、自重により基材5 1と密着している。その結果、樹脂組成物層5 6が基材5 1から離れることを抑制でき、V A C N T s 1 9と基材5 1との接着不良を抑制することができる。

【0 3 1 9】

以上によって、樹脂組成物層5 6が、完全硬化して基材5 1とV A C N T s 1 9とを接着する接着層5 2となる。

【0 3 2 0】

次いで、図1 2 Bに示すように、成長基板1 5をV A C N T s 1 9から剥離する。

【0 3 2 1】

成長基板1 5をV A C N T s 1 9から剥離するには、例えば、上記の切断刃2 0を成長基板1 5に沿ってスライド移動させて、複数のC N T 6の上端部（成長基板1 5側端部）を一括して切断する。その後、成長基板1 5をV A C N T s 1 9から剥離する。V A C N T s 1 9は、成長基板1 5から剥離されて、C N Tアレイシート3とされる。

【0 3 2 2】

このように、樹脂組成物層5 6の硬化後に、成長基板1 5をV A C N T s 1 9から剥離すれば、樹脂組成物層5 6の硬化前に成長基板1 5をV A C N T s 1 9から剥離する場合と比較して、V A C N T s 1 9の配向の乱れを抑制できる。

【0 3 2 3】

以上によって、熱硬化性樹脂から形成される接着層5 2を備えるC N T複合材5 0が製造される。

【0 3 2 4】

（3）熱可塑性樹脂から形成される接着層を備えるC N T複合材の製造方法

次に、熱可塑性樹脂から形成される接着層5 2を備えるC N T複合材5 0を製造方法について説明する。

【0 3 2 5】

接着層5 2を形成する熱可塑性樹脂のなかでは、好ましくは、フッ素系ポリマー（例えば、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、パーフルオロアルコキシアルカン（P F A）、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなど）が挙げられる。

接着層5 2を熱可塑性樹脂（とりわけフッ素系ポリマー）から形成すれば、基材5 1とC N Tアレイシート3とを安定して接着することができながら、接着層5 2の耐熱性、耐油性および耐薬品性の向上を図ることができる。

【0 3 2 6】

熱可塑性樹脂（とりわけフッ素系ポリマー）から形成される接着層5 2を備えるC N T複合材5 0を製造するには、まず、上記と同様にして基材5 1を準備し、基材5 1上に熱可塑性樹脂（とりわけフッ素系ポリマー）から形成される接着層5 2を形成する。

【0 3 2 7】

接着層5 2を基材5 1上に形成する方法としては、特に制限されず、例えば、上記の熱可塑性樹脂を基材5 1上に塗布して接着層5 2を形成する方法や、上記の熱可塑性樹脂から形成される樹脂シートを準備して、基材5 1上に配置する方法などが挙げられる。

【0 3 2 8】

次いで、V A C N T s 1 9が成長する成長基板1 5を、V A C N T s 1 9が下側かつ成長基板1 5が上側となるように配置する。そして、V A C N T s 1 9を接着層5 2に対して上側に間隔を空けて向かい合わせる。

【0 3 2 9】

次いで、接着層 5 2 を加熱して、接着層 5 2 を溶融させる。接着層 5 2 の加熱温度の範囲としては、上記の樹脂層 5 の加熱温度の範囲と同じである。

【0330】

そして、成長基板 1 5 を下降させて、VACNTs 1 9 を接着層 5 2 に埋め込む。このとき、好ましくは、VACNTs 1 9 が基材 5 1 に向かうように、VACNTs 1 9 を、上記した圧力の範囲で下側に向かって押圧する。また、VACNTs 1 9 は、好ましくは、接着層 5 2 を貫通して、基材 5 1 と接触する。

【0331】

その後、冷却することにより、溶融状態の接着層 5 2 が、基材 5 1 および VACNTs 1 9 に密着した状態で硬化する。これによって、接着層 5 2 は、基材 5 1 と VACNTs 1 9 とを接着する。

【0332】

次いで、上記と同様にして、成長基板 1 5 を VACNTs 1 9 から剥離して、VACNTs 1 9 を CNT アレイシート 3 とする。

【0333】

以上によって、熱可塑性樹脂（とりわけフッ素系ポリマー）から形成される接着層 5 2 を備える CNT 複合材 5 0 が製造される。

【0334】

（４）CNT 複合材の性能および用途

接着層 5 2 が熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂のいずれの樹脂材料から形成される場合であっても、CNT 複合材 5 0 の厚み方向の電気抵抗（導電抵抗）は、上記した熱伝導性シート 1 の厚み方向の電気抵抗（導電抵抗）の範囲と同じである。また、CNT 複合材 5 0 の厚み方向の熱伝導率は、上記した熱伝導性シート 1 の厚み方向の熱伝導率の範囲と同じである。

【0335】

このような CNT 複合材 5 0 は、例えば、防振材、断熱材、熱伝導性シートなどとして好適に利用することができる。

【0336】

（５）作用効果

第 5 実施形態では、図 1 1 に示すように、接着層 5 2 が、基材 5 1 と CNT アレイシート 3（VACNTs 1 9）とを接着するので、CNT アレイシート 3 が有する CNT 6 が、基材 5 1 から脱落することを抑制できる。

【0337】

また、接着層 5 2 が熱硬化性樹脂から形成する場合、CNT アレイシート 3 を基材 5 1 に熱可塑性樹脂により接着する場合と比較して、CNT アレイシート 3 の配向の乱れを抑制できながら、CNT アレイシート 3 と基材 5 1 との接触を安定して確保することができる。

【0338】

例えば、特開 2011-222746 号公報には、TIM と、発熱体と、放熱体とを備え、TIM が、複数のカーボンナノチューブと、カーボンナノチューブと発熱体とを接着する第 1 の熱可塑性樹脂層と、カーボンナノチューブと放熱体とを接着する第 2 の熱可塑性樹脂層とを備える電子機器が開示されている。

【0339】

そして、そのような電子機器を製造するには、まず、発熱体の表面上に第 1 の熱可塑性樹脂層を形成した後、第 1 の熱可塑性樹脂層がカーボンナノチューブと対向するように発熱体を配置する。次いで、放熱体の表面上に第 2 の熱可塑性樹脂層を形成し、第 2 の熱可塑性樹脂層がカーボンナノチューブと対向するように放熱体を配置する。そして、発熱体と放熱体との間に荷重をかけた状態で熱処理して、2 つの熱可塑性樹脂層を溶解させた後、冷却してカーボンナノチューブを発熱体および放熱体に接着固定する。これによって、電子機器が製造される。

10

20

30

40

50

【0340】

しかし、特開2011-222746号公報に記載の電子機器では、カーボンナノチューブと発熱体および放熱体とが、2つの熱可塑性樹脂層を熱処理して溶解させた後、冷却することにより接着されているので、熱可塑性樹脂層の溶解が不十分であると、カーボンナノチューブと発熱体および放熱体との接触を安定して確保できない場合がある。

【0341】

一方、熱可塑性樹脂層を十分に溶解させるべく、熱処理の温度を上昇させると、カーボンナノチューブが部分的に密集するなどして、カーボンナノチューブの配向の乱れを生じる場合がある。

【0342】

これらの場合、カーボンナノチューブの特性（例えば、熱伝導性など）を十分に発現することができず、TIMの熱伝導性能が低下するという不具合がある。

【0343】

これに対して、接着層52が熱硬化性樹脂から形成される場合、図12A～図12Cに示すように、基材51上に、熱硬化性樹脂組成物からなり、AステージまたはBステージの樹脂組成物層56を形成した後、CNTアレイシート3を樹脂組成物層に埋め込み、樹脂組成物層を加熱し硬化させることにより、CNTアレイシート3を基材51に接着することができる。

【0344】

つまり、CNTアレイシート3は、AステージまたはBステージの樹脂組成物層56に埋め込まれるので、CNTアレイシート3を樹脂組成物層56に埋め込むときに熱処理する必要がない。そのため、CNTアレイシート3を、熱処理により溶解した熱可塑性樹脂層に埋め込む場合と比較して、CNTアレイシート3の配向の乱れを抑制できながら、CNTアレイシート3と基材51との接触を安定して確保することができる。

【0345】

また、接着層52がフッ素系ポリマーから形成される場合、基材51とCNTアレイシート3とを安定して接着することができながら、接着層52の耐熱性、耐油性および耐薬品性の向上を図ることができる。

【0346】

なお、CNT複合材50は、図12Cに示すように、成長基板15がVACNTs19から剥離されているが、これに限定されず、成長基板15は、VACNTs19から剥離されなくてもよい。つまり、図12Bに示す構成を、CNT複合材50とすることもできる。この場合、CNT複合材50は、VACNTs19と、成長基板15と、第1基材51と、第1接着層52とを備えている。

【0347】

（第6実施形態）

次に、図13～図15Bを参照して、第2の発明の第6実施形態について説明する。なお、第6実施形態では、上記した第5実施形態と同様の部材には同様の符号を付し、その説明を省略する。

【0348】

（1）カーボンナノチューブ複合材の構成

図13および図14に示すように、第2の発明の第6実施形態としてのカーボンナノチューブ複合材70（以下、CNT複合材70とする。）は、CNTアレイシート3と、基材51と、接着層52と、第2基材53と、第2接着層54と、固定部材（第1固定部材）の一例としての複数のリベット55とを備えている。なお、以下において、基材51を第1基材51とし、接着層52を第1接着層52とする。

【0349】

図13に示すように、第1基材51は、複数の開口51Aを有している。開口51Aは、リベット55を挿通するための開口である。複数の開口51Aの個数は、複数のリベット55の個数と同じである。開口51Aは、第1基材51の厚み方向に第1基材51を貫

10

20

30

40

50

通している。複数の開口51Aは、第1基材51の周縁部に配置されており、厚み方向に投影したときに、CNTアレイシート3と重ならないように位置している。

【0350】

第2基材53は、CNTアレイシート3に対して、第1基材51の反対側に配置されている。つまり、CNTアレイシート3は、第1基材51と第2基材53との間に配置されており、第2基材53上、詳しくは、厚み方向における第2基材53の他方面上に配置されている。

【0351】

また、第2基材53は、第1基材51に対して厚み方向に間隔を空けて配置されている。第1基材51と第2基材53との間の間隔の範囲は、上記したCNT6の平均長さの範囲と同一である。

10

【0352】

第2基材53は、第1基材51と同様の構成を有しており、第6実施形態では、シート形状（フィルム形状）を有している。

【0353】

第2基材53としては、例えば、第1基材51と同様に上記の導電性基材および絶縁性基材などが挙げられる。第2基材53は、第1基材51と異なる基材を選択することもできるが、好ましくは、第1基材51と同一の基材が選択される。例えば、第1基材51が金属シートである場合、好ましくは、第2基材53として金属シートが選択される。

20

【0354】

第2基材53は、複数の開口53Aを有している。開口53Aは、リベット55を挿通するための開口である。複数の開口53Aの個数は、複数のリベット55の個数と同じである。開口53Aは、厚み方向に第2基材53を貫通している。開口53Aの径は、開口51Aの径と同じである。複数の開口53Aは、第2基材53の周縁部に配置されており、厚み方向に投影したときに、複数の開口51Aと重なるように配置されている。

【0355】

第2接着層54は、第2基材53とCNTアレイシート3とを接着している。詳しくは、第2接着層54は、CNTアレイシート3の一端部30Aを埋め込んで、第2基材53とCNTアレイシート3とを接着している。第2接着層54は、CNTアレイシート3の一端部30Aを埋め込んだ状態で、第2基材53の裏面（厚み方向他方面）上に配置されている。

30

【0356】

第2接着層54は、例えば、第1接着層52と同様に上記の樹脂材料から形成される。第2接着層54を形成する樹脂材料のなかでは、好ましくは、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂が挙げられる。熱硬化性樹脂のなかでは、エポキシ樹脂およびフッ素系ゴムが挙げられる。熱可塑性樹脂のなかでは、好ましくは、フッ素系ポリマーが挙げられる。

【0357】

第2接着層54の樹脂材料は、第1接着層52と異なる樹脂材料を選択することもできるが、好ましくは、第1接着層52と同一の樹脂材料が選択される。例えば、第1接着層52が熱硬化性樹脂から形成される場合、第2接着層54の樹脂材料として熱硬化性樹脂が選択され、第1接着層52がフッ素系ポリマーから形成される場合、第2接着層54の樹脂材料としてフッ素系ポリマーが選択される。第2接着層54の厚みの範囲は、第1接着層52の厚みの範囲と同一である。

40

【0358】

CNTアレイシート3の一端部30Aは、第2接着層54に埋め込まれ、CNTアレイシート3の他端部30Bは、第1接着層52に埋め込まれている。CNTアレイシート3の一端部30Aは、好ましくは、第2基材53と接触し、CNTアレイシート3の他端部30Bは、好ましくは、第1基材51と接触している。

【0359】

CNTアレイシート3において、各CNT6は、第1接着層52に埋設される第1埋設

50

部分60Aと、第2接着層54に埋設される第2埋設部分60Bと、第1埋設部分60Aと第2埋設部分60Bとの間の部分である露出部分60Cとを有している。

【0360】

第1埋設部分60Aは、好ましくは、第1接着層52を貫通している。第1埋設部分60Aの長さの範囲は、例えば、第1接着層52の厚みの範囲と同一である。また、第1埋設部分60Aの長さの割合は、CNT6の長さ100%に対して、例えば、10%以上であることが好ましく、25%以上であることがより好ましく、例えば、40%以下であることが好ましく、30%以下であることがより好ましい。

【0361】

第2埋設部分60Bは、好ましくは、第2接着層54を貫通している。第2埋設部分60Bの長さの範囲は、例えば、第2接着層54の厚みの範囲と同一である。また、第2埋設部分60Bの長さの割合は、CNT6の長さ100%に対して、例えば、10%以上であることが好ましく、25%以上であることがより好ましく、例えば、50%以下であることが好ましく、30%以下であることがより好ましい。

10

【0362】

複数のリベット55は、第1基材51と第2基材53との間の間隔を維持するように、第1基材51と第2基材53とを互いに固定している。リベット55は、頭部55Aと、胴部55Bと、かしめ部55Cとを備えている。

【0363】

頭部55Aは、厚み方向におけるリベット55の他端部に設けられている。頭部55Aは、第1基材51に対してCNTアレイシート3の反対側（厚み方向他方側）に配置されている。頭部55Aは、平面視円形状を有している。頭部55Aの外径は、開口51Aの径よりも大きい。

20

【0364】

胴部55Bは、リベット55における頭部55Aとかしめ部55Cとの間の部分である。胴部55Bは、厚み方向に延びる円柱形状を有している。胴部55Bは、第1基材51の開口51Aに挿通されるとともに、第2基材53の開口53Aに挿通されている。胴部55Bの外径は、開口51Aの径と略同じ（僅かに小径）である。

【0365】

かしめ部55Cは、厚み方向におけるリベット55の一端部に設けられている。かしめ部55Cは、第2基材53に対してCNTアレイシート3の反対側（厚み方向一方側）に配置されている。かしめ部55Cは、平面視円形状を有している。かしめ部55Cの外径は、開口53Aの径よりも大きい。

30

【0366】

このようなCNT複合材70の厚み方向の電気抵抗（導電抵抗）の範囲は、例えば、上記したCNT複合材50の厚み方向の電気抵抗の範囲と同じである。CNT複合材70の厚み方向の熱伝導率の範囲は、例えば、上記したCNT複合材50の厚み方向の熱伝導率の範囲と同じである。

【0367】

このようなCNT複合材70は、上記したCNT複合材50と同様の用途に利用できるが、好ましくは、防振材として利用される。つまり、防振材は、CNT複合材70を含んでおり、好ましくは、CNT複合材70からなる。

40

【0368】

CNT複合材70を含む防振材では、CNTアレイシート3が、第1接着層52により第1基材51に接着されているとともに、第2接着層54により第2基材53に接着されているので、CNT複合材70に対して厚み方向の外側から振動が加わると、その振動が、第1基材51および／または第2基材53を介して、CNTアレイシート3に伝達される。

【0369】

すると、CNTアレイシート3が備える複数のCNT6は、振動エネルギーにより配向

50

方向に伸縮する。このとき、複数のCNT 6の間には、空気が存在するので、CNT 6の伸縮エネルギー（運動エネルギー）が空気との摩擦により、熱エネルギーに変換される。これによって、外部からの振動を、効率よく低減することができる。

【0370】

（2）CNT複合材70の製造方法

次に、図15Aおよび図15Bを参照して、CNT複合材70の製造方法について説明する。

【0371】

まず、図12A～図12Cに示すように、第5実施形態と同様にして、第1基材51とCNTアレイシート3とを第1接着層52により接着する。

10

【0372】

また、図15Aに示すように、第2基材53を準備する。そして、必要により、第2基材53の上面を、例えば、UV照射や表面研磨などにより表面処理する。

【0373】

次いで、第2接着層54が熱硬化性樹脂から形成される場合、第2基材53上、詳しくは、第2基材53の上面に、熱硬化性樹脂組成物からなり、AステージまたはBステージの第2樹脂組成物層57を形成する。

【0374】

第2基材53の上面に第2樹脂組成物層57を形成する方法としては、例えば、第1基材51の上面に樹脂組成物層56（以下、第1樹脂組成物層56とする。）を形成する方法と同様の方法が挙げられる。第2樹脂組成物層57の厚みの範囲は、第1樹脂組成物層56の厚みの範囲と同じである。

20

【0375】

次いで、図15Aに示すように、CNTアレイシート3が接着される第1基材51を、CNTアレイシート3が下側かつ第1基材51が上側となるように上下の向きを逆にして配置する。そして、CNTアレイシート3を第2樹脂組成物層57に対して上側に間隔を空けて向かい合わせる。

【0376】

次いで、図15Aおよび図15Bに示すように、CNTアレイシート3が接着される第1基材51を下降させて、CNTアレイシート3に対して第1基材51の反対側に第2基材53が位置するように、CNTアレイシート3を第2樹脂組成物層57に埋め込む。

30

【0377】

CNTアレイシート3を第2樹脂組成物層57に埋め込むときの温度範囲は、VACNTs 19を第1樹脂組成物層56に埋め込むときの温度範囲と同じである。

【0378】

このとき、第1基材51と第2基材53との間には、好ましくは、固定部材（第2固定部材）の一例としてのスペーサ58が設けられる。つまり、第6実施形態は、スペーサ58を設ける工程をさらに含んでいる。

【0379】

詳しくは、スペーサ58は、第1基材51と第2基材53との間の間隔を維持するように、第1基材51と第2基材53とを固定するものであって、第1基材51の周縁部と第2基材53の周縁部との間に挟み込まれる。スペーサ58は、上下方向に投影したときに、開口51Aおよび開口53Aと重ならない位置に設けられる。スペーサ58の個数は、特に制限されないが、好ましくは、2つ以上である。これにより、第1基材51と第2基材53との間のスペースを精度よく確保することができる。

40

【0380】

次いで、第2樹脂組成物層57を加熱し硬化させる。

【0381】

第2樹脂組成物層57の加熱温度の範囲は、第1樹脂組成物層56の加熱温度の範囲と同じである。第2樹脂組成物層57の加熱時間の範囲は、第1樹脂組成物層56の加熱時

50

間の範囲と同じである。

【0382】

また、第2樹脂組成物層57を硬化させる工程では、好ましくは、CNTアレイシート3が第2基材53に向かうように、CNTアレイシート3を上記の圧力で下側に向かって押圧する。

【0383】

第6実施形態では、第2樹脂組成物層57が硬化されるときに、第2樹脂組成物層57が第2基材53に対して上側に位置しており、CNTアレイシート3が第2樹脂組成物層57に対して上側から埋め込まれている。そのため、第2樹脂組成物層57は、自重により第2基材53と密着している。その結果、第2樹脂組成物層57が第2基材53から離れることを抑制でき、CNTアレイシート3と第2基材53との接着不良を抑制することができる。

10

【0384】

以上によって、第2樹脂組成物層57が、完全硬化して第2基材53とCNTアレイシート3とを接着する第2接着層54となる。

【0385】

また、第2接着層54が熱可塑性樹脂（とりわけフッ素系ポリマー）から形成される場合、第1接着層52を第1基材51上に形成する方法と同様に、第2基材53上に熱可塑性樹脂（とりわけフッ素系ポリマー）から形成される第2接着層54を形成する。

【0386】

20

次いで、第2接着層54を加熱して、第2接着層54を熔融させる。第2接着層54の加熱温度の範囲としては、上記の第1接着層52の加熱温度と同様である。

【0387】

そして、上記と同様に、CNTアレイシート3に対して第1基材51の反対側に第2基材53が位置するように、CNTアレイシート3を第2接着層54に埋め込む。その後、冷却することにより、熔融状態の第2接着層54が、第2基材53およびCNTアレイシート3に密着した状態で硬化する。これによって、第2接着層54は、第2基材53とCNTアレイシート3とを接着する。

【0388】

その後、図15Bに示すように、第1基材51と第2基材53とを、複数のリベット55により固定する。つまり、第6実施形態は、リベット55を設ける工程をさらに含んでいる。

30

【0389】

第1基材51と第2基材53とを固定する前のリベット55は、頭部55Aおよび胴部55Bのみからなる。そして、リベット55の胴部55Bを、開口51Aおよび開口53Aに対して上側から挿通する。このとき、胴部55Bの遊端部（頭部55Aと反対側の端部）は、第2基材53よりも下側に突出する。その後、図13に示すように、胴部55Bの遊端部をかしめて、かしめ部55Cを形成する。

【0390】

以上によって、CNT複合材50が製造される。

40

【0391】

（3）作用効果

図13に示すように、CNT複合材70は、CNTアレイシート3に対して、第1基材51の反対側に配置される第2基材53と、第2基材53とCNTアレイシート3とを接着する第2接着層54と、をさらに備えている。

【0392】

そのため、CNTアレイシート3が第1基材51と第2基材53との間に配置される構造体を構成することができる。

【0393】

また、第2接着層54が熱硬化性樹脂から形成される場合、図15Aおよび図15Bに

50

示すように、第2基材53上に、熱硬化性樹脂組成物からなり、AステージまたはBステージの第2樹脂組成物層57を形成した後、第2基材53と接触するように、CNTアレイシート3を第2樹脂組成物層57に埋め込み、第2樹脂組成物層57を加熱し硬化させることにより、CNTアレイシート3を第2基材53に接着することができる。

【0394】

そのため、CNTアレイシート3の配向の乱れを抑制できながら、CNTアレイシート3と第2基材53との接触を安定して確保することができる。その結果、CNTアレイシート3を第1基材51と第2基材53との間に位置させることができながら、CNTアレイシート3と、第1基材51および第2基材53との接触を安定して確保することができる。

10

【0395】

また、第2接着層54がフッ素系ポリマーから形成される場合、第2基材53とCNTアレイシート3とを安定して接着することができる。第2接着層54の耐熱性、耐油性および耐薬品性の向上を図ることができる。

【0396】

図13に示すように、リベット55は第1基材51と第2基材53とを固定する。そのため、CNT複合材70に外部から力が加わったときに、CNT複合材70が変形することを抑制できる。また、リベット55は、第1基材51と第2基材53とが厚み方向の外側に向かって互いに離れるように移動することを抑制できる。その結果、CNTアレイシート3が、第1接着層52および第2接着層54のそれぞれに埋設された状態を安定して維持できる。

20

【0397】

図15Bに示すように、CNT複合材70にはスペーサ58が設けられる。スペーサ58は、第1基材51と第2基材53とが厚み方向の内側に向かって互いに近づくように移動することを抑制できる。そのため、第1基材51と第2基材53との間のスペースを精度よく確保することができる。

【0398】

その結果、リベット55およびスペーサ58は、第1基材51と第2基材53との間の間隔を維持することができる。これにより、CNTアレイシート3が、第1接着層52および第2接着層54のそれぞれに埋設された状態を安定して維持できる。

30

【0399】

図13に示すように、CNT複合材70は、防振材に好適に利用できる。CNT複合材70では、CNTアレイシート3が、第1接着層52により第1基材51に接着されるとともに、第2接着層54により第2基材53に接着されている。

【0400】

そのため、CNT複合材70に対して厚み方向の外側から振動が加わると、その振動が、第1基材51および／または第2基材53を介して、CNTアレイシート3に伝達される。

【0401】

すると、CNTアレイシート3が備える複数のCNT6は、振動エネルギーにより配向方向（厚み方向）に伸縮する。このとき、複数のCNT6の間には空気が存在するので、CNT6の伸縮エネルギー（運動エネルギー）を、空気との摩擦により、熱エネルギーに変換できる。その結果、外部からの振動を効率よく低減することができる。

40

【0402】

このような第6実施形態によっても、第5実施形態と同様の作用効果を奏することができる。

【0403】

（第7実施形態）

次に、図16を参照して、第2の発明の第7実施形態について説明する。なお、第7実施形態では、上記した第5実施形態および第6実施形態と同様の部材には同様の符号を付

50

し、その説明を省略する。

【0404】

第6実施形態では、図13に示すように、第1基材51および第2基材53のそれぞれが、シート形状を有しているが、第1基材51および第2基材53のそれぞれの形状は、特に制限されない。

【0405】

第7実施形態では、図16に示すように、第2基材53が、上記した放熱部材10である。具体的には、CNT複合材80は、CNTアレイシート3と、第1基材51と、第1接着層52と、放熱部材10と、第2接着層54とを備えている。そして、第2接着層54が、放熱部材10とCNTアレイシート3とを接着している。

10

【0406】

なお、CNT複合材80は、第1基材51および第1接着層52を備えているが、これに限定されず、CNT複合材80は、第1基材51および第1接着層52を備えていなくてもよい。

【0407】

(第8実施形態)

次に、図17Aおよび図17Bを参照して、第2の発明の第8実施形態について説明する。なお、第8実施形態では、上記した第5実施形態と同様の部材には同様の符号を付し、その説明を省略する。

【0408】

20

第5実施形態では、図12A～図12Cに示すように、成長基板15上に成長されるVACNTs19が、成長基板15から剥離されることなく、樹脂組成物層56（または熱可塑性樹脂から形成される接着層52）に埋め込まれるが、これに限定されない。

【0409】

第8実施形態では、図17Aおよび図17Bに示すように、成長基板15から剥離されたCNTアレイシート3が、樹脂組成物層56（または熱可塑性樹脂から形成される接着層52）に埋め込まれる。

【0410】

第8実施形態では、図2A～図2Cに示すように、VACNTs19を成長基板15上に成長させた後、図3Aおよび図3Bに示すように、VACNTs19を、成長基板15から剥離して、CNTアレイシート3とする。

30

【0411】

その後、CNTアレイシート3を、図4Aおよび図4Bに示すように、上記の高密度化処理、好ましくは、加熱処理する。つまり、第8実施形態は、VACNTs19を、成長基板15から剥離してCNTアレイシート3とする工程と、CNTアレイシート3を高密度化処理する工程と、をさらに含んでいる。

【0412】

その後、図17Aおよび図17Bに示すように、高密度化処理されたCNTアレイシート3を、上記と同様にして、第1基材51上の樹脂組成物層56（または熱可塑性樹脂から形成される接着層52）に埋め込む。次いで、樹脂組成物層56を上記と同様に加熱硬化して、第1基材51とCNTアレイシート3とを接着する第1接着層52とする。これによって、CNT複合材90を製造することができる。

40

【0413】

第8実施形態によれば、CNTアレイシート3が、成長基板15から剥離されてCNTアレイシート3とされた後、高密度化処理されるので、CNTアレイシート3の特性（例えば、熱伝導性など）の向上を図ることができ、ひいては、CNT複合材90の性能の向上を図ることができる。また、第8実施形態によっても、第5実施形態と同様の作用効果を奏することができる。

【0414】

(第9実施形態)

50

次に、図 1 8 A および図 1 8 B を参照して、第 2 の発明の第 9 実施形態について説明する。なお、第 9 実施形態では、上記した第 5 実施形態と同様の部材には同様の符号を付し、その説明を省略する。

【0 4 1 5】

第 5 実施形態では、図 1 1 に示すように、CNT アレイシート 3 が、厚み方向における第 1 基材 5 1 の一方の面にのみ配置されるが、これに限定されない。

【0 4 1 6】

第 9 実施形態では、第 1 の発明と同様に、CNT アレイシート 3 が、厚み方向における第 1 基材 5 1 の両面に配置される。

【0 4 1 7】

第 9 実施形態では、図 1 3 C に示すように、上記と同様にして、CNT アレイシート 3 が第 1 接着層 5 2 により接着された第 1 基材 5 1 を準備する。

【0 4 1 8】

次いで、図 1 8 A に示すように、第 1 基材 5 1 における第 1 接着層 5 2 と反対側の面に、上記と同様にして、第 2 樹脂組成物層 5 7 を形成する。

【0 4 1 9】

次いで、VACNTs 1 9 が成長する成長基板 1 5 を準備し、VACNTs 1 9 が第 1 基材 5 1 と接触するように、VACNTs 1 9 を第 2 樹脂組成物層 5 7 に埋め込む。

【0 4 2 0】

次いで、図 1 8 B に示すように、第 2 樹脂組成物層 5 7 を、上記と同様に加熱して硬化させて、第 2 接着層 5 4 とする。

【0 4 2 1】

次いで、上記と同様にして、成長基板 1 5 を VACNTs 1 9 から剥離する。これにより、VACNTs 1 9 が CNT アレイシート 3 とされる。

【0 4 2 2】

以上によって、図 1 8 C に示すように、CNT 複合材 1 0 0 が製造される。

【0 4 2 3】

CNT 複合材 1 0 0 は、第 1 基材 5 1 と、厚み方向における第 1 基材 5 1 の両面（一方面および他方面）に配置される 2 つの CNT アレイシート 3 と、CNT アレイシート 3 が厚み方向における第 1 基材 5 1 の他方面と接触するように、第 1 基材 5 1 と CNT アレイシート 3 とを接着する第 1 接着層 5 2 と、CNT アレイシート 3 が厚み方向における第 1 基材 5 1 の一方面と接触するように、第 1 基材 5 1 と CNT アレイシート 3 とを接着する第 2 接着層 5 4 と、を備えている。

【0 4 2 4】

なお、CNT 複合材 1 0 0 は、第 1 の発明における熱伝導性シートの一例であって、第 1 基材 5 1 と、第 1 接着層 5 2 と、第 2 接着層 5 4 とは、第 1 の発明における固定シートの一例を構成する。また、2 つの CNT アレイシート 3 は、固定シートの表面および裏面の両面に埋め込まれている。

【0 4 2 5】

また、第 1 基材 5 1 は、第 1 の発明における基材の一例であり、第 1 接着層 5 2 および第 2 接着層 5 4 は、第 1 の発明における基材の表面および裏面の両面に配置される樹脂層の一例である。そして、CNT アレイシート 3 における第 1 基材 5 1 側の端部は、対応する樹脂層に埋め込まれて、第 1 基材 5 1 と接触している。

【0 4 2 6】

このような第 9 実施形態によっても、第 5 実施形態と同様の作用効果を奏することができる。

【0 4 2 7】

（変形例）

第 5 実施形態では、図 1 2 B に示すように、VACNTs 1 9 が樹脂組成物層 5 6 に埋め込まれ、樹脂組成物層 5 6 が加熱硬化された後に、成長基板 1 5 が VACNTs 1 9 か

10

20

30

40

50

ら剥離されるが、これに限定されない。VACNTs 19を樹脂組成物層56に埋め込んだ後、樹脂組成物層56を加熱硬化する前に、成長基板15をVACNTs 19から剥離してもよい。

【0428】

第5実施形態では、樹脂組成物層56が硬化されるときに、樹脂組成物層56が第1基材51に対して上側に位置しているが、これに限定されない。樹脂組成物層56は、硬化されるときに、第1基材51に対して下側に位置してもよい。

【0429】

第6実施形態では、図13に示すように、複数のリベット55を備えているが、これに限定されない。CNT複合材50は、複数のリベット55を備えなくてもよい。

10

【0430】

第6実施形態では、図15Bに示すように、第1基材51と第2基材53との間にはスペーサ58が設けられるが、これに限定されない。スペーサ58は、第1基材51と第2基材53との間に設けられなくてもよい。

【0431】

第6実施形態では、VACNTs 19が埋め込まれた第1樹脂組成物層56を加熱して硬化し、第1接着層52とした後、VACNTs 19（CNTアレイシート3）を第2樹脂組成物層57に埋め込み、第2樹脂組成物層57を加熱して硬化し、第2接着層54としているがこれに限定されない。

【0432】

20

例えば、CNTアレイシート3を、第1樹脂組成物層56および第2樹脂組成物層57に埋め込んだ後、第1樹脂組成物層56および第2樹脂組成物層57を一括して加熱し、第1接着層52および第2接着層54とすることもできる。

【0433】

第6実施形態では、第2樹脂組成物層57が硬化されるときに、第2樹脂組成物層57が第2基材53に対して上側に位置しているが、これに限定されない。第2樹脂組成物層57は、硬化されるときに、第2基材53に対して下側に位置してもよい。

【0434】

第5実施形態および第6実施形態では、図11および図13に示すように、CNTアレイシート3が、好ましくは、第1基材51および第2基材53と接触しているが、これに限定されず、CNTアレイシート3は、第1基材51および第2基材53と接触していなくてもよい。この場合、第1接着層52および第2接着層54は、好ましくは、上記した添加材を含有する。第1接着層52および第2接着層54内でCNTアレイシート3と添加材とが接触することにより、CNT複合材の電気絶縁性および熱伝導性を確保することができる。

30

【0435】

これら第5実施形態～第9実施形態および変形例は、適宜組み合わせることができる。

【実施例】

【0436】

以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、それらに限定されない。以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

40

【0437】

（実施例1）

ステンレス製の成長基板（ステンレス基板）の表面に二酸化ケイ素膜を積層した後、二酸化ケイ素膜上に、触媒層として鉄を蒸着した。

【0438】

50

次いで、成長基板を所定の温度に加熱して、触媒層に原料ガス（アセチレンガス）を供給した。これにより、成長基板上において、平面視略矩形形状の V A C N T s を形成した。

【0439】

V A C N T s において、複数の C N T は、互いに略平行となるように延び、成長基板に対して直交するように配向（垂直配向）されていた。C N T は、多層カーボンナノチューブであり、C N T の平均外径は、約 12 nm、C N T の平均長さは、約 80 μ m、V A C N T s の嵩密度は、約 50 mg / cm^3 であった。

【0440】

次いで、カッター刃（切断刃）を成長基板に沿って移動させて、V A C N T s を成長基板から切り離して、C N T アレイシートを準備した。

10

【0441】

次いで、C N T アレイシートを、耐熱容器である炭素容器に収容して、その炭素容器を抵抗加熱炉内に配置した。

【0442】

次いで、抵抗加熱炉内を、アルゴン雰囲気置換した後、10 $^{\circ}\text{C}$ / 分で 2800 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、2800 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間保持した。これにより、C N T アレイシートが高密度化され、その後、自然冷却により室温まで冷却した。

【0443】

高密度化された C N T アレイシートの嵩密度は、約 100 mg / cm^3 であり、その C N T アレイシートの厚み方向の電気抵抗（導電抵抗）は、25 $^{\circ}\text{C}$ において、0.1 Ω であり、その C N T アレイシートの熱伝導率は、厚み方向において、約 30 W / (m · K) であった。

20

【0444】

そして、上記と同様にして、高密度化された C N T アレイシートを 2 つ準備した。

【0445】

次いで、厚みが 100 μ m である銅シート（基材）を準備するとともに、厚みが約 30 μ m であり、P T F E から形成される樹脂シートを 2 枚準備した。

【0446】

そして、樹脂シートを銅シートの表面および裏面の両面に配置して、固定シートを準備した。

30

【0447】

次いで、上記の C N T アレイシートを、表側および裏側の両方の樹脂シート上に配置した。続いて、2 つの C N T アレイシートが銅シートに向かうように、厚み方向の外側から 0.8 MPa の力で加圧するとともに、380 $^{\circ}\text{C}$ で 5 分間加熱した。

【0448】

その後、冷却して、熱伝導性シートを得た。

【0449】

（実施例 2）

P V A が水（溶媒）に溶解された P V A 溶液（樹脂溶液、P V A 濃度：10 質量％）に、チタン粒子（金属粒子）を分散させて、ペーストを準備した。

40

【0450】

なお、チタン粒子の平均一次粒子径は、2 ~ 3 μ m であり、チタン粒子の含有割合は、ペースト全量に対して、20 質量％であった。

【0451】

次いで、実施例 1 と同様にして準備された 2 つの C N T アレイシートのうち、一方の C N T アレイシートに、ペーストを塗布して、厚み約 30 μ m の粒子含有層を形成した。そして、他方の C N T アレイシートを、粒子含有層が 2 つの C N T アレイシートの間に挟まれるように、粒子含有層上に配置した。

【0452】

50

その後、CNTアレイシートが配置された粒子含有層を、不活性ガス雰囲気中において、2つのCNTアレイシートが互いに近づくように厚み方向の外側から0.8 MPaの力で加圧しながら、約1700℃で5分間加熱した。

【0453】

その後、冷却して、熱伝導性シートを得た。

【0454】

(実施例3)

厚み30 μmであり、PFAから形成される樹脂シート(固定シート)を準備した。

【0455】

次いで、実施例1と同様にして準備されたCNTアレイシートを樹脂シートの表面および裏面の両面に配置した。

【0456】

その後、CNTアレイシートが配置された樹脂シートを、2つのCNTアレイシートが互いに近づくように厚み方向の外側から0.8 MPaの力で加圧しながら、約380℃で5分間加熱した。

【0457】

その後、冷却して、熱伝導性シートを得た。

【0458】

(比較例1)

ステンレス製の成長基板の表面および裏面の両面に、二酸化ケイ素膜を積層した後、二酸化ケイ素膜上に、触媒層として鉄を蒸着した。

【0459】

次いで、成長基板を所定の温度に加熱して、触媒層に原料ガス(アセチレンガス)を供給した。これにより、基板の表面および裏面の両面に、平面視略矩形形状のVACNTsを形成した。各VACNTsにおいて、CNTの平均外径、CNTの平均長さ、および、嵩密度は、実施例1と同様であった。

【0460】

そして、両面にVACNTsが配置される成長基板を、熱伝導性シートとした。

【0461】

<評価>

(1) 熱伝導率

各実施例および比較例で得られた熱伝導性シートについて、熱抵抗を熱抵抗測定装置(商品名:T3Ster DynTIM Tester、メンターグラフィックス社製)により測定した。そして、熱伝導性シートの厚みを変更して、熱抵抗を複数点(例えば、3点)測定し、熱伝導性シートの厚みおよび測定された熱抵抗をプロットした。そのプロット結果から、熱伝導性シートの熱伝導率を算出した。その結果を表1に示す。

【0462】

(2) 電気抵抗

各実施例および比較例で得られた熱伝導性シートについて、厚み方向の電気抵抗を電気抵抗測定装置(商品名:レジスティビティ・チェンバ、エーディーシー社製)により測定した。その結果を、表1に示す。

【0463】

(3) 接着強度試験

各実施例で得られた熱伝導性シートについて、粘着テープを、CNTアレイシートに対して、固定シートと反対側から貼着した後、粘着テープを剥離した。

【0464】

また、比較例で得られた熱伝導性シートについて、粘着テープを、VACNTsに対して、成長基板と反対側から貼着した後、粘着テープを剥離した。

【0465】

そして、接着強度を、以下の基準により評価した。その結果を表1に示す。

【0466】

○：CNTアレイシート（VACNTs）の固定シート（成長基板）からの顕著な剥離がみられなかった。

×：CNTアレイシート（VACNTs）の固定シート（成長基板）からの顕著な剥離がみられた。

【表1】

表1

no.	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
熱伝導率 [W/(m・K)]	60	30	20	6
厚み方向の電気抵抗 [Ω]	1	3	10	10 ⁶
接着強度	○	○	○	×

10

【0467】

（実施例4）

実施例1と同様にして、成長基板上にVACNTsを成長させた。

【0468】

次いで、厚みが10μmであるアルミニウム箔を、第1基材として準備し、第1基材（アルミニウム箔）の表面をUV照射により表面処理した。

20

【0469】

次いで、第1基材の表面（上面）に、エポキシ樹脂系プリプレグシート（厚み30μm）を貼り付けて、第1樹脂組成物層を形成した。第1樹脂組成物層は、Bステージのエポキシ樹脂組成物から形成されていた。

【0470】

次いで、VACNTsが成長した成長基板を、VACNTsが下側かつ成長基板が上側となるように配置した。そして、VACNTsを第1樹脂組成物層に対して上側に間隔を空けて向かい合うように配置した。

【0471】

次いで、成長基板を剥離せずに、55℃において、VACNTsが第1基材と接触するように、VACNTsを第1樹脂組成物層に埋め込んだ。

30

【0472】

次いで、VACNTsが第1基材に向かうように、4kPaの力で加圧しながら、160℃（第1樹脂組成物層の加熱温度）で1時間加熱した。

【0473】

これにより、VACNTsが第1基材に接触した状態で、第1樹脂組成物層が、完全硬化して（Cステージとなり）、第1接着層となった。第1接着層は、完全硬化後（Cステージ）のエポキシ樹脂からなり、VACNTsと第1基材とを接着していた。その後、VACNTsから成長基板を剥離した。これにより、VACNTsは、CNTアレイシートとされた。

40

【0474】

次いで、上記と同様のアルミニウム箔を第2基材として準備し、その第2基材の表面に、別途準備したエポキシ樹脂系プリプレグシートを貼り付けて、第2樹脂組成物層を形成した。第2樹脂組成物層は、Bステージのエポキシ樹脂組成物から形成されていた。

【0475】

次いで、CNTアレイシートが接着された第1基材を、CNTアレイシートが下側かつ第1基材が上側となるように上下の向きを逆にして、CNTアレイシートが第2樹脂組成物層に対して上側に間隔を空けて向かい合うように配置した。

【0476】

次いで、CNTアレイシートが第2基材に接触するように、CNTアレイシートを第2

50

樹脂組成物層に埋め込んだ。

【0477】

次いで、CNTアレイシートが第2基材に向かうように、4kPaの力で加圧しながら、160℃で1時間加熱した。

【0478】

これにより、CNTアレイシートが第2基材に接触した状態で、第2樹脂組成物層が、完全硬化して（Cステージとなり）、第2接着層となった。第2接着層は、完全硬化後（Cステージ）のエポキシ樹脂からなり、CNTアレイシートと第2基材とを接着していた。

【0479】

以上によって、CNT複合材を得た。

【0480】

（実施例5）

第1基材にエポキシ樹脂組成物からなるワニス塗布して、第1樹脂組成物層を形成したこと、第1樹脂組成物層の硬化温度を110℃に変更したこと、第2基材にエポキシ樹脂組成物からなるワニス塗布して、第2樹脂組成物層を形成したこと、および、第2樹脂組成物層の硬化温度を110℃に変更したこと以外は、実施例4と同様にして、CNT複合材を得た。第1樹脂組成物層および第2樹脂組成物層のそれぞれは、Aステージのエポキシ樹脂組成物から形成されていた。

【0481】

（実施例6）

第1基材にフッ素系ゴム組成物からなるワニス（N-メチルピロリドン溶液）塗布して、第1樹脂組成物層を形成したこと、第1樹脂組成物層の硬化温度を200℃に変更したこと、第2基材にフッ素系ゴム組成物からなるワニス（N-メチルピロリドン溶液）塗布して、第2樹脂組成物層を形成したこと、および、第2樹脂組成物層の硬化温度を200℃に変更したこと以外は、実施例4と同様にして、CNT複合材を得た。第1樹脂組成物層および第2樹脂組成物層のそれぞれは、Aステージのフッ素系ゴム組成物から形成されていた。

【0482】

（実施例7～9）

実施例4～6のCNT複合材のそれぞれに、複数（4つ）のリベットをさらに設けた。

【0483】

（実施例10）

実施例4と同様にして、CNTアレイシートが第1接着層により接着された第1基材を準備した。

【0484】

次いで、CNTアレイシートが接着された第1基材を、VACNTsが下側かつ第1基材が上側となるように上下の向きを逆にして配置した。

【0485】

次いで、第1基材における第1接着層と反対側の面に、エポキシ樹脂系プリプレグシートを貼り付けて、第2樹脂組成物層を形成した。第2樹脂組成物層は、Bステージのエポキシ樹脂組成物から形成されていた。

【0486】

次いで、別途、VACNTsを成長基板上に成長させた後、55℃において、成長基板上のVACNTsが第1基材と接触するように、VACNTsを第2樹脂組成物層に埋め込んだ。

【0487】

次いで、VACNTsが第1基材に向かうように、4kPaの力で加圧しながら、160℃で1時間加熱した。

【0488】

10

20

30

40

50

これにより、VACNTsが第1基材に接触した状態で、第2樹脂組成物層が、完全硬化して（Cステージとなり）、第2接着層（第2樹脂層）となった。第2接着層（第2樹脂層）は、完全硬化後（Cステージ）のエポキシ樹脂からなり、VACNTsと第1基材とを接着していた。

【0489】

以上によって、CNT複合材（熱伝導性シート）を得た。CNT複合材（熱伝導性シート）は、第1基材（基材）と、第1基材（基材）の表面および裏面の両面に配置される第1接着層（第1樹脂層）および第2接着層（第2樹脂層）とを備える固定シートと、成長基板から剥離され、固定シートの表面および裏面の両面に埋め込まれるCNTアレイシートと、を備え、CNTアレイシートにおける第1基材側の端部は、対応する樹脂層に埋め込まれて、第1基材側と接触していた。

10

【0490】

（実施例11）

第1基材の表面にエポキシ樹脂組成物からなるワニス塗布して、第1樹脂組成物層を形成したこと、第1樹脂組成物層の硬化温度を110℃に変更したこと、第1基材の裏面にエポキシ樹脂組成物からなるワニス塗布して、第2樹脂組成物層を形成したこと、および、第2樹脂組成物層の硬化温度を110℃に変更したこと以外は、実施例10と同様にして、CNT複合材（熱伝導性シート）を得た。第1樹脂組成物層および第2樹脂組成物層のそれぞれは、Aステージのエポキシ樹脂組成物から形成されていた。

20

【0491】

（実施例12）

第1基材の表面にフッ素系ゴム組成物からなるワニス（N-メチルピロリドン溶液）を塗布して、第1樹脂組成物層を形成したこと、第1樹脂組成物層の硬化温度を200℃に変更したこと、第1基材の裏面にフッ素系ゴム組成物からなるワニス（N-メチルピロリドン溶液）を塗布して、第2樹脂組成物層を形成したこと、および、第2樹脂組成物層の硬化温度を200℃に変更したこと以外は、実施例10と同様にして、CNT複合材（熱伝導性シート）を得た。第1樹脂組成物層および第2樹脂組成物層のそれぞれは、Aステージのフッ素系ゴム組成物から形成されていた。

【0492】

（実施例13）

PTFEから形成される樹脂シート（接着層）を銅シート（基材）の表面にのみ配置し、1つのCNTアレイを樹脂シートに埋め込んだこと以外は、実施例1と同様にしてCNT複合材（熱伝導性シート）を得た。

30

【0493】

（実施例14）

PFAから形成される樹脂シート（接着層）を銅シート（基材）の表面にのみ配置し、1つのCNTアレイを樹脂シートに埋め込んだこと以外は、実施例3と同様にしてCNT複合材（熱伝導性シート）を得た。

【0494】

なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記請求の範囲に含まれる。

40

【産業上の利用可能性】

【0495】

CNT複合材は、各種の産業製品に適用でき、例えば、熱伝導性材料、防振材、断熱材などとして用いることができる。CNT複合材の製造方法は、各種の産業製品に用いられるCNT複合材の製造に好適に用いることができる。

【符号の説明】

【0496】

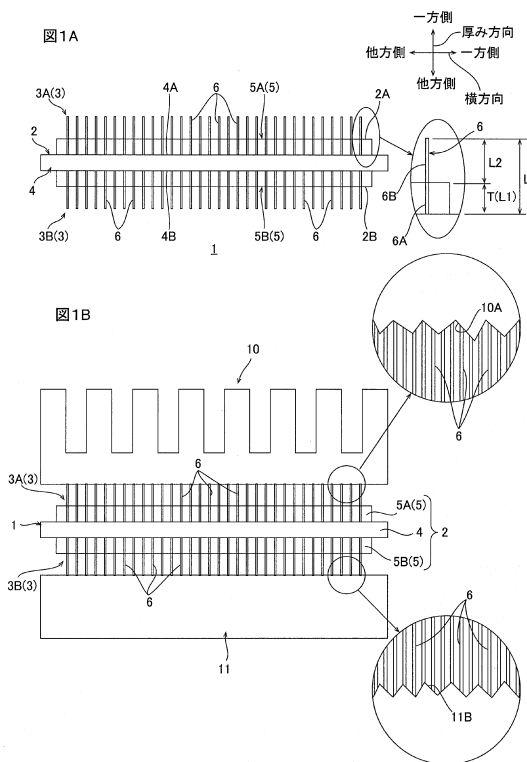
1 熱伝導性シート

50

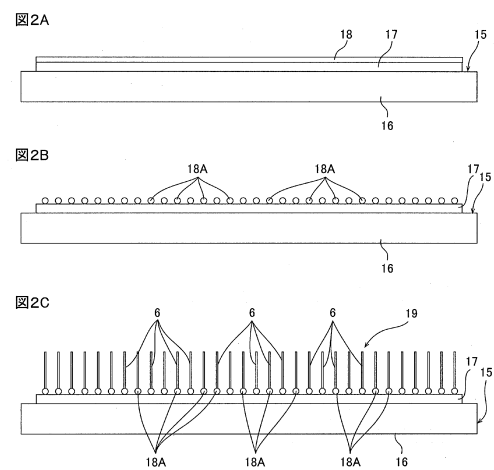
- 2 固定シート
- 2 A 固定シートの表面
- 2 B 固定シートの裏面
- 3 CNTアレイシート
- 4 基材
- 4 A 基材の表面
- 4 B 基材の裏面
- 5 樹脂層
- 5 A 第1樹脂層
- 5 B 第2樹脂層
- 6 CNT
- 15 成長基板
- 19 VACNTs
- 23 ウェブ積層シート
- 32 導電層
- 40 粒子含有層
- 42 金属粒子

10

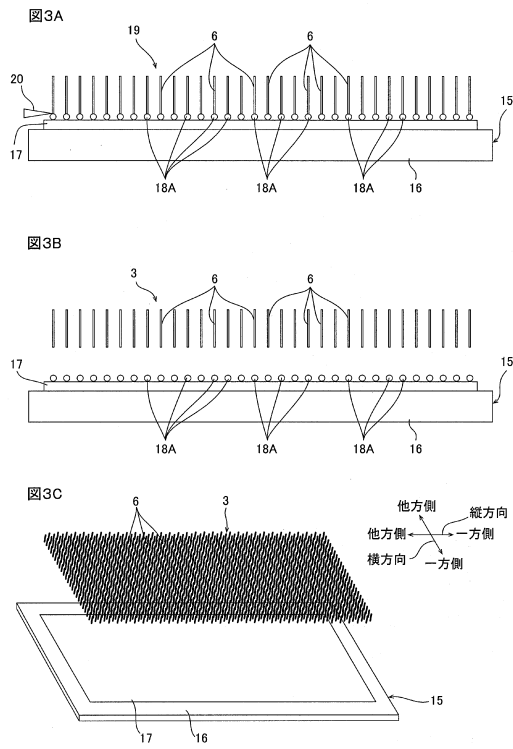
【図1】



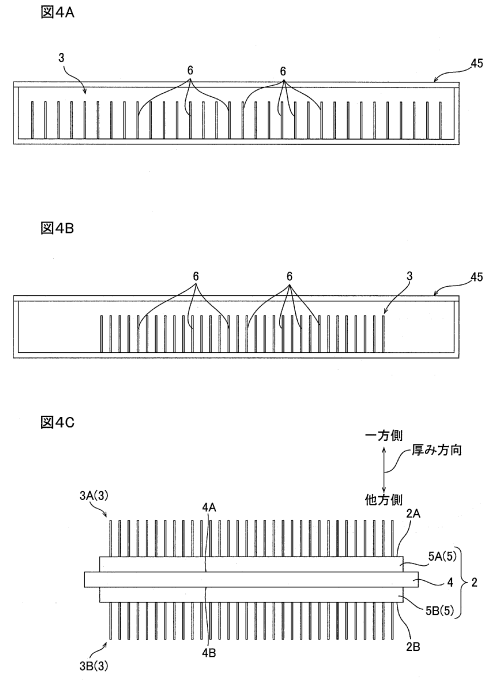
【図2】



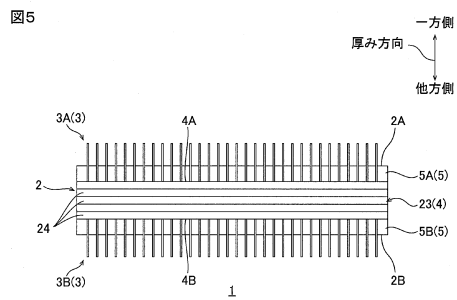
【図 3】



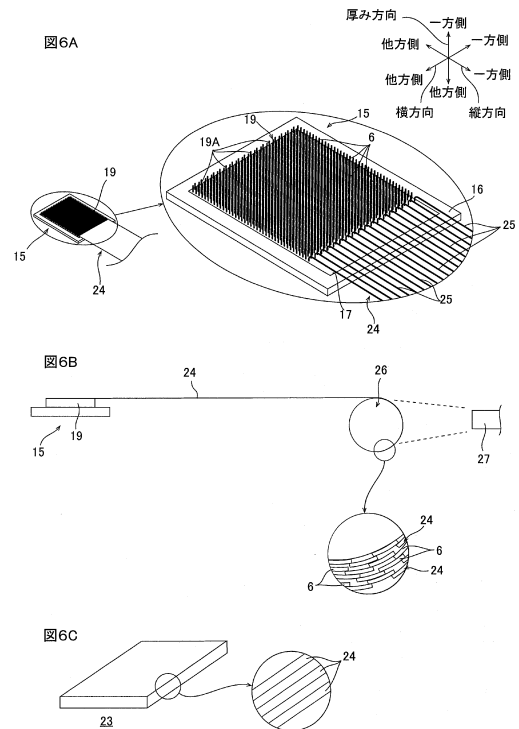
【図 4】



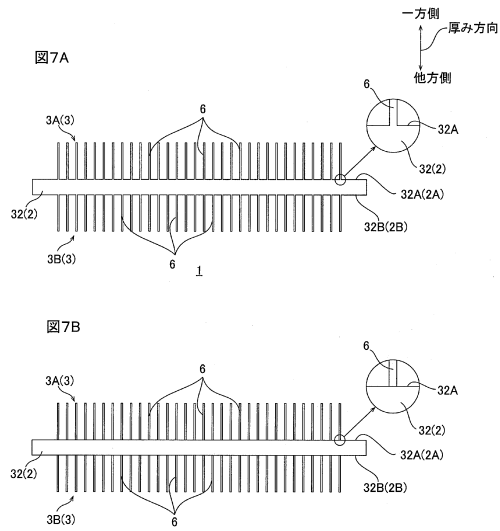
【図 5】



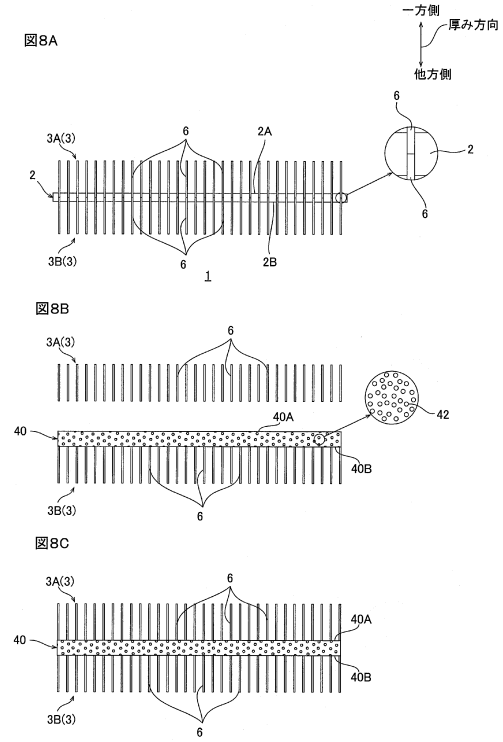
【図 6】



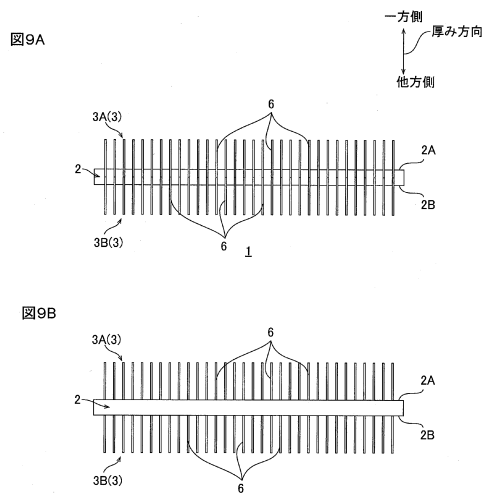
【図 7】



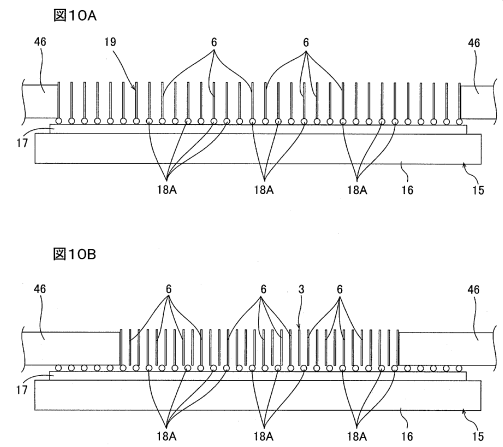
【図 8】



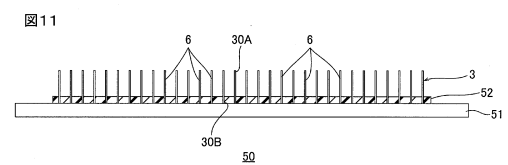
【図 9】



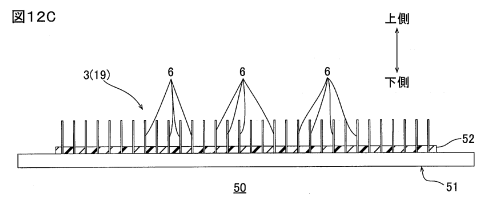
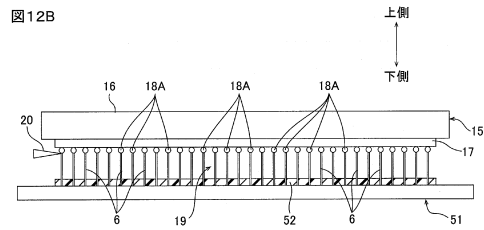
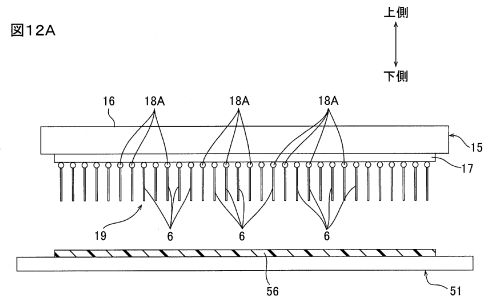
【図 10】



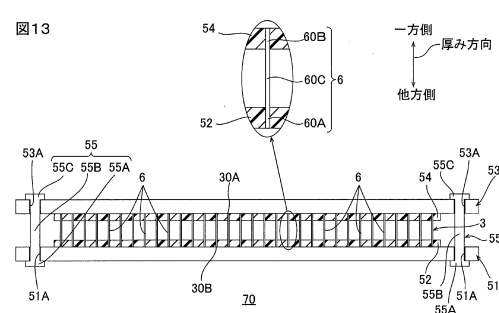
【図 11】



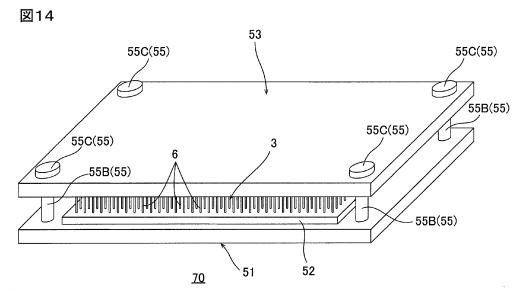
【図 12】



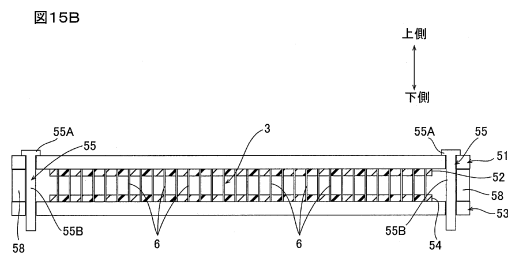
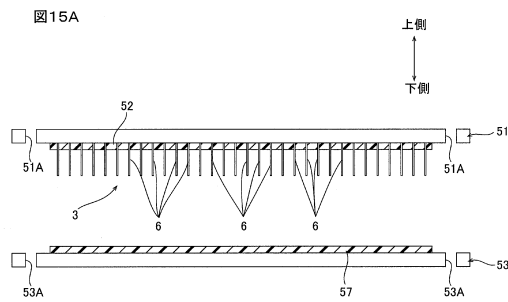
【図 13】



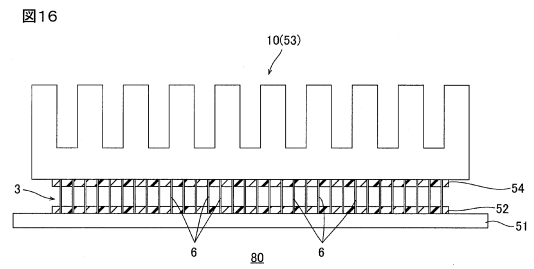
【図 14】



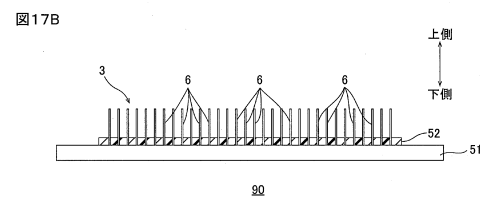
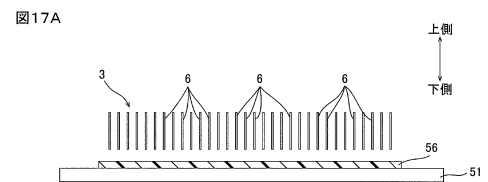
【図 15】



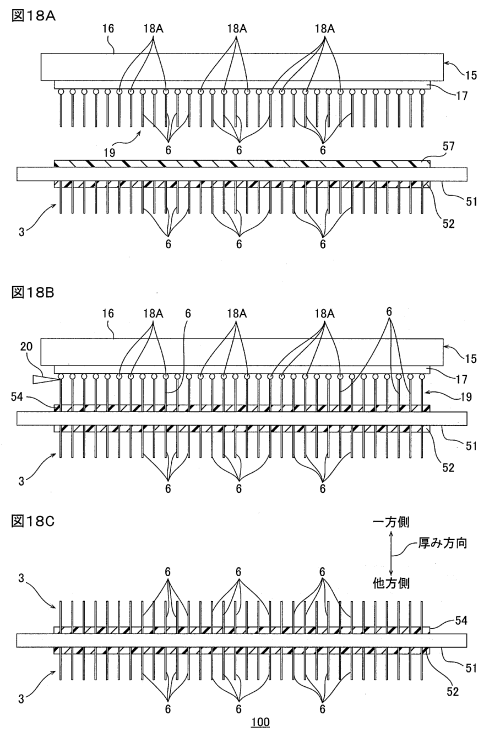
【図 16】



【図 17】



【図 18】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 8 2 Y 40/00 (2011.01) B 8 2 Y 30/00
B 8 2 Y 40/00

(72)発明者 川上 陽子
大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特表2015-526904 (JP, A)
特開2014-033104 (JP, A)
特開2015-098418 (JP, A)
特開2014-227331 (JP, A)
特開2014-060252 (JP, A)
国際公開第2014/203547 (WO, A1)
特開2012-224507 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 1 B 3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1
B 8 2 Y 5 / 0 0 - 9 9 / 0 0
C 0 9 K 5 / 1 4
H 0 1 L 2 3 / 3 4 - 2 3 / 4 6
H 0 5 K 7 / 2 0
J S T P l u s (J D r e a m I I I)
J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)
J S T C h i n a (J D r e a m I I I)